

FACULTE MIXTE
DE
MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE
DE MARSEILLE

N° 1

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
des
EAUX SULFUREUSES

Travail du Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie
de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Marseille

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

Le 3 *juin* 1940

PAR

Thérèse ANDREI

Née le 5 Décembre 1914, Aregno (Corse)

Ex-préparateur du Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie

Diplômée de Pharmacie coloniale et d'Hygiène

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Examineurs
de la Thèse

MM. les Professeurs

RIMATTEI, *Président*

ROMIEU

GABRIEL

MATTEI

Assesseurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »

19^e, Cours du Vieux-Port, 19^e

1940

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES EAUX SULFUREUSES**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTE MIXTE
DE
MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE
DE MARSEILLE N°

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
des
EAUX SULFUREUSES

Travail du Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie
de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Marseille

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

Le 3 juin 1940

PAR

Thérèse ANDREI

Née le 5 Décembre 1914, Aregno (Corse)

Ex-préparateur du Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie

Diplômée de Pharmacie coloniale et d'Hygiène

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Examineurs
de la Thèse

MM. les Professeurs

RIMATTEL, *Président*

ROMIEU

GABRIEL

MATTEI

Assesseurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19

1940

PERSONNEL DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Doyen : Lucien CORNIL

Assesseur : A. CHEVALLIER

Doyen honoraire : L. IMBERT

*Professeurs honoraire*s : MOITTESSIER, CASSOUTE

*Chargés de Cours honoraire*s : TIAN, BRUN

Secrétaire : J. COMTE

Bibliothécaire : M^{lle} GEORGE

Professeurs

Anatomie	MM. CORSY
Anatomie pathologique et Pathologie expérimentale	CORNIL
Bactériologie	ROUSLACROIX
Chimie analytique et hydrologie	RIMATTEI
Chimie médicale	ROCHE
Clinique chirurgicale	FIOLLE
Clinique chirurgicale	BOURDE
Clinique exotique	HECKENROTH
Clinique des maladies nerveuses	ROGER
Clinique médicale	AUDIBERT
Clinique médicale	OLMER
Clinique médicale	MATTEI
Clinique médicale infantile	GIRAUD
Clinique obstétricale	VAYSSIÈRE
Clinique ophtalmologique	AUBARET
Clinique Oto-Rhino-Laryngologique	BREMOND
Clinique urologique	CHAUVIN
Histoire naturelle	GABRIEL
Histologie	ROMIEU
Hygiène générale et coloniale	VIOLLE
Médecine légale	MOSINGER
Parasitologie	JOYEUX
Pathologie interne	MONGES
Pharmacodynamie et Matière médicale	F. MERCIER
Pharmacie	VIGNOLI
Physiologie	COTTE
Physique	CHEVALLIER
Thérapeutique	GAUJOUX
Stomatologie (Professeur sans chaire)	BELTRAMI
Physiologie (Professeur sans chaire)	MALMEJAC

Chargé de Cours

Clinique dermatologique	M. VIGNE
-------------------------------	----------

Agrégés en exercice

MM. J. PIERI, JAYLE, MOIROUD, CARCASSONNE, BERTHIER, POINSO
DUBOULOZ, SAUTET, BALANSARD, BRAHIC, FIGARELLA, SALMON, PAILLAS
ARNOUX, DELPHAUT, IMBERT, AUDIER, CHOSSON, DOR, RECORDIER

Agrégé libre

M. QUINTARET

Chargé des fonctions d'agrégé

Chimie médicale	M. DERRIEN
-----------------------	------------

Chargés de Cours complémentaires

Anatomie descriptive et topographique	MM. SALMON
Chimie minérale	ARNOUX
Médecine du travail	PERIOT
Médecine opératoire	DOR
Microbiologie	QUINTARET
Obstétrique	CHOSSON
Pharmacodynamie aux Pharmaciens	DELPHAUT
Psychiatrie	ALLIEZ
Toxicologie	GUILLOT



A MON PERE

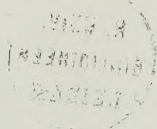
Intendant Militaire de 1^{re} Classe
Officier de la Légion d'Honneur

A MA MERE

A MA GRAND'MERE

A MA SCEUR ET A MON FRERE

En témoignage de profonde affection.



A MON MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE DOCTEUR F. RIMATTEI

Professeur de Chimie Analytique et d'Hydrologie
à la Faculté

Chevalier de la Légion d'Honneur

*Avec toute notre admiration pour son
enseignement lumineux.*

*En témoignage de respectueuse et
affectueuse reconnaissance pour sa sol-
licitude à notre égard.*

A MON JURY DE THESE

MONSIEUR LE DOCTEUR C. GABRIEL

Professeur d'Histoire Naturelle

Chevalier de la Légion d'Honneur

Dont nous avons suivi les cours avec plaisir et intérêt.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude et de notre affectueuse déférence.

MONSIEUR LE DOCTEUR CH. MATTEI

Professeur de Clinique Médicale

Médecin des Hôpitaux

Chevalier de la Légion d'Honneur

Dont nous avons pu apprécier la haute valeur professionnelle et les grandes qualités de cœur.

Hommage respectueux et reconnaissant pour la sollicitude qu'il nous a témoignée.

MONSIEUR LE DOCTEUR M. ROMIEU

Professeur d'Histologie

Chevalier de la Légion d'Honneur

Qui a bien voulu nous faire l'honneur de siéger dans notre jury de thèse.

Tous nos respectueux remerciements.

INTRODUCTION

Le soufre est un des éléments essentiels de nos tissus et l'organisme humain est impuissant à faire la synthèse des protéines soufrées. Le Professeur LOEPER et ses élèves ont montré l'importance du métabolisme du soufre au point de vue normal et pathologique. Les eaux sulfureuses permettent de modifier ce métabolisme et constituent, à ce titre, un agent thérapeutique puissant, efficace dans différentes affections (dermatoses, rhumatismes, affections rhyno-laryngologiques). C'est pourquoi l'étude des eaux sulfureuses présente un intérêt particulier, et nous avons essayé d'y apporter une modeste contribution.

Dans la première partie de notre travail, nous rappelons brièvement les propriétés générales des eaux sulfureuses et leurs divers modes de dosage.

La seconde partie est consacrée à l'étude de quelques stations d'eaux sulfureuses corses, que nous avons visitées au cours d'une mission hydrologique effectuée comme boursier d'étude du Centre National du Tourisme, du Climatisme et du Thermalisme. Dans cette partie, nous donnons, avec le détail des techniques employées, les résultats de nos analyses physico-chimiques effectuées au grifon : mesures de conductivité sur l'eau naturelle et ses dilutions par l'eau pure au 1/10 et au 1/100, ainsi que sur l'eau permanente et ses dilutions ; pH, sulfuration et alcalinité de l'eau naturelle et de l'eau permanente ; degré hydrotimétrique total et permanent, chlorures et acide carbonique total.

Nous avons pu ainsi contribuer à la connaissance de ces eaux déjà célèbres par leurs propriétés thérapeutiques ; et, en donnant leurs caractères d'identité physico-chimiques, nous avons un moyen sûr et rapide pour déceler les variations éventuelles de leur constitution.

Par suite, nous avons été amenée à étudier leur évolution dans le temps ; et dans la troisième partie, nous indiquons les résultats obtenus en reprenant les analyses au laboratoire sur l'eau conser-

vée en bouteille pendant deux mois ; ce qui nous a permis, en collaboration avec notre maître, le Professeur F. RIMATTEI, de préciser les caractères évolutifs des eaux sulfureuses étudiées.

Enfin, ayant constaté, au cours de nos recherches, que certaines méthodes classiques de dosage du soufre dans les eaux sulfureuses (dosage iodométrique en particulier) ne se prêtaient pas toujours parfaitement à la mesure des faibles variations de la teneur en soufre de ces eaux au cours de leur évolution dans le temps, nous avons essayé d'adapter une méthode colorimétrique sensible du dosage des sulfures, la réaction de CARO, à l'étude de l'évolution des eaux sulfureuses. Cette quatrième partie constitue une fraction importante de notre travail, car nous avons dû, à cette occasion, faire d'abord l'étude détaillée des propriétés optiques de la réaction à l'aide d'un photomètre perfectionné. Nous avons pu, au moyen de ce dernier, déterminer des titres en soufre de l'ordre de 100×10^{-9} par litre avec une erreur ne dépassant pas 3 %. Nous ferons observer que la méthode iodométrique appliquée dans les meilleures conditions possibles ne permet de doser que des solutions contenant au moins μg de soufre par litre et cela avec une erreur pouvant atteindre 6 %.

*
* *

En terminant, nous avons l'agréable devoir de remercier notre maître et président de thèse, le Professeur F. RIMATTEI. Les quatre années passées dans son laboratoire ont été pour nous une heureuse période de joyeux labeur et de progrès. Il s'est intéressé à nos moindres travaux et nous a toujours guidé de ses conseils éclairés. Il a ainsi grandement développé notre formation scientifique et notre goût de la recherche. Nous lui garderons toujours notre reconnaissance et notre affectueux dévouement.

C'est aussi un plaisir pour nous d'évoquer l'aide, toujours amicalement empressée, de M^{lle} GRIMAUD, licenciée ès sciences et assistante au Laboratoire de Chimie Analytique et d'Hydrologie, que nous assurons de notre affectueuse gratitude.

PREMIERE PARTIE

Propriétés générales des eaux sulfureuses

I. — FORMATION ET COMPOSITION CHIMIQUE

Les eaux sulfureuses occupent dans l'étude des eaux minérales une place bien distincte.

Elles doivent leurs caractères particuliers aux ions SH^- et au gaz sulhydrique qu'elles renferment. A leur sortie du griffon, elles s'altèrent partiellement et forment assez souvent des dépôts de matières gélatineuses diversement colorées, riches en soufre libre et en sulfures métalliques et désignées, suivant les stations thermales, sous les noms de glairine, barégine ou luchonine.

La réduction des sulfates semble être à l'origine des divers produits sulfurés que l'analyse décèle dans les eaux sulfureuses : sous l'action de certains agents avides d'oxygène, telles les matières organiques du sol et certaines bactéries, les sulfates en solution dans l'eau sont réduits en sulfures.

L'acide carbonique agissant sur les sulfures en déplace l'acide sulhydrique avec formation de carbonates. Réciproquement, l'acide sulhydrique pourra déplacer l'acide carbonique des carbonates. Ces deux réactions, inverses l'une de l'autre, sont conditionnées par le rapport des teneurs en ces deux gaz dissous dans l'eau.

Par combinaison de l'acide sulhydrique avec les sulfures non décomposés, il se formera des sulhydrates.

Au contact de l'air, les sulfures s'altèrent et du soufre peut être mis en liberté sous forme colloïdale, donnant à l'eau un aspect laiteux. Ce phénomène instable, connu sous le nom de « blanchiment des eaux », s'observe dans certaines sources sulfureuses : ainsi, la Source Blanche, à Luchon, se trouble lorsque la pression

atmosphérique baisse et devient à nouveau limpide lorsque la pression remonte.

Soufre et sulfures peuvent se combiner entre eux pour donner naissance à des polysulfures.

Dans la plupart des eaux sulfureuses, l'oxydation se poursuit jusqu'au stade hyposulfite.

Enfin, si l'oxydation devient complète tous les sulfures sont transformés en sulfates ; on a alors une « eau dégénérée » ; souvent, elle ne possède plus l'odeur d'œufs pourris que lui communiquait l'acide sulhydrique, et la sulhydrométrie n'y décèle aucune trace de soufre.

Transformations et altérations faciles de leurs produits sulfurés sont des caractères généraux communs à toutes les eaux sulfureuses.

D'autres propriétés, plus particulières, permettent de diviser les eaux sulfureuses en deux groupes principaux : Les eaux sulfurées *sodiques* ou naturelles et les eaux sulfurées *calciques* ou accidentelles.

Une solution de silicate de potassium donnera un précipité avec ces dernières et rien avec les sulfurées sodiques.

L'analyse effectuée au griffon décèle dans les eaux sulfurées sodiques du monosulfure de sodium non accompagné d'acide sulhydrique. Ce dernier ne se forme que lorsque les eaux viennent au contact de l'air.

Les eaux sulfurées sodiques prennent naissance dans les pays montagneux. Elles surgissent presque toutes de failles formées à la limite de roches cristallophylliennes et des terrains sédimentaires les plus anciens.

Elles sont très nombreuses dans les Pyrénées et en Corse ; quelques-unes seulement sont alpines.

On rencontre ces sources à des altitudes moyennes ou même assez grandes : dans les Pyrénées, toutes les stations, sauf Amélieles-Bains, sont situées à plus de 500 mètres. En Corse, les sources sulfurées sodiques s'étagent entre 12 et 480 mètres. Dans les Alpes, elles se trouvent à environ 250 mètres d'altitude.

Les eaux sulfurées sodiques sont généralement chaudes ; les températures s'échelonnent de 32 à 80 degrés centigrades.

Leur teneur en principes sulfurés varie, suivant les sources, de quelques milligrammes à quelques centigrammes de soufre par litre.

Leur résidu fixe dépasse rarement 0,50 g par litre.

La source de Challes, en Savoie, constitue, dans la classe des eaux sulfurées sodiques, une importante exception ; elle n'a aucun des trois caractères précédents ; elle est froide ($10^{\circ} 5$) ; le soufre de ses produits sulfurés atteint 0,197 g par litre ; et sa forte minéralisation atteint 1,34 g par litre, représente surtout par du sulfure et du carbonate de sodium.

Certaines eaux sulfurées sodiques sont de même très minéralisées ; mais leur résidu, généralement supérieur à 0,50 g par litre, est en majeure partie constitué par du chlorure de sodium ; d'où leur nom de *chloro-sulfurées sodiques*.

La quantité de chlorure de sodium qui, dans les sulfurées sodiques ordinaires, atteint rarement 0,05 g p. 1000, est ici toujours supérieure à 0,25 g p. 1000, et cela est vraisemblablement dû aux dépôts de sel gemme situés sur le parcours de ces eaux.

Les chloro-sulfurées sodiques sont peu nombreuses, elles sont généralement froides et on les trouve surtout dans les Pyrénées. Telles sont les eaux de Labassère, Gazost, Eaux-Bonnes.

Moins nombreuses encore sont les eaux minérales que ANGLADA a désignées sous le nom de « *sulfurées sodiques dégénérées* ». Elles ne renferment point de sulfures, l'oxygène de l'air ayant transformé ces derniers en hyposulfites et même en sulfates. Les eaux minérales d'Aix-les-Bains, en Savoie, sont des sulfurées sodiques dégénérées : elles dégagent de l'hydrogène sulfuré, contiennent des hyposulfites, mais sont dépourvues de sulfure.

*
**

Le second groupe d'eaux sulfureuses renferme les *eaux sulfurées calciques*, différentes des sulfurées sodiques par leur origine et leur constitution. On les désigne sous le nom de *sulfurées accidentelles*, mais ce terme paraît contredire la régularité du débit et la constance des propriétés de ces eaux sulfureuses. Plus juste est leur autre appellation d'eaux *sulphydriquées*. En effet, avant même leur contact avec l'air, elles renferment de l'acide sulhydrique en dissolution ; celui-ci provient du sulfure de calcium qui, aussitôt formé, est attaqué par le gaz carbonique.

Les eaux sulfurées calciques, nombreuses en France, y sont réparties assez irrégulièrement. Elles se trouvent généralement dans les pays de plaine. La plupart sont froides ; toutes renferment une proportion assez grande de sulfate de calcium non réduit à l'état de sulfure ; elles sont plus minéralisées que les chloro-sulfurées sodiques.

Certaines se minéralisent en traversant les dépôts de gypses tertiaires : eaux des Camoins, près de Marseille ; sources de Pierrefond et d'Enghien, dans le bassin parisien. La réduction de leur sulfate en sulfure a lieu par passage de l'eau minérale à travers un dépôt tourbeux superficiel, chargé de matières organiques.

C'est par un mécanisme semblable que, dans les Pyrénées, des eaux sulfatées calciques, comme celles de « Pinac » près de Bagnères-de-Bigorre, deviennent accidentellement sulfureuses lorsqu'on leur fait traverser un banc de tourbe ; et que certaines sulfatées calciques, telle la source de Saint-Amand, dans les Ardennes, possèdent des boues sulfureuses.

D'autres eaux sulfatées calciques empruntent leur sulfate de calcium au terrain du trias ; elles renferment alors une assez forte proportion de chlorure de sodium. Ce sont les sources *chloro-sulfurées calciques*, que l'on rencontre en particulier dans les Alpes, à Allevard, Digne et Gréoux.

II. — PROPRIETES THERAPEUTIQUES

Quelles que soient leur origine et leur nature, toutes les eaux sulfureuses doivent une partie de leur efficacité thérapeutique à l'acide sulfhydrique libre ou combiné qu'elles renferment.

Il agit dans les affections les plus diverses, et cela serait dû, d'après BORDEU, au fait que les composés sulfurés s'attaquent non aux symptômes, mais aux causes profondes de la maladie ; la guérison ou l'atténuation des symptômes ne sont, dans cette hypothèse, que la conséquence de l'heureuse modification humorale amenée par la cure d'eau sulfureuse.

Nombreux sont les *modes d'action* de l'acide sulfhydrique :

Absorbé par la muqueuse respiratoire et par la peau, il agira comme *sulfurant* dans les affections respiratoires ou cutanées dues à la pauvreté en soufre de la mucine protectrice de l'épithélium.

Pénétrant dans l'intimité des tissus, il agira de même sur certaines affections rhumatismales chroniques, sur certaines anémies provoquées par la carence soufrée de l'hémoglobine, sur la cystinurie due à une mauvaise assimilation par le foie.

En agissant, par son pouvoir *réducteur*, sur tous les phénomènes d'oxydo-réduction indispensables à la vie, l'acide sulfhydrique active les divers échanges de l'organisme : il facilite ainsi la digestion et intervient avec succès dans le traitement des dyspepsies atoniques.

Son action *antiseptique* sur l'intestin fait de l'eau sulfureuse un remède contre les fermentations intestinales, les entérites chroniques.

Elle a, de plus, un pouvoir *bactéricide* spécifique (MOLINÉRY et DUFRENOY) qui la fait employer dans les furoncles, les anthrax.

Comme *parasiticide*, elle est excellente contre la gale.

Comme *antitoxique*, elle peut aider à la guérison de certaines intoxications mercurielles, plombifères, arsenicales.

Enfin, éliminée par le rein sous forme de sulfates ou de composés sulfo-conjugués, l'eau sulfureuse a une action *diurétique* très nette, favorisant l'élimination des déchets de tous ordres accumulés dans le sang.

Etant donnée la nature de notre travail, nous n'insisterons pas sur les indications et les contre-indications des diverses eaux sulfureuses, ni sur les différentes techniques de cure utilisées ; mais nous ne pouvons nous empêcher de signaler que les eaux sulfureuses tiennent une place spéciale en crénothérapie et que ces eaux sont tellement actives que l'on ne devrait en permettre l'usage que sur ordonnance médicale (vœu déjà consacré par un article de la législation algérienne).

Nous devons, au contraire, signaler spécialement les différentes méthodes utilisées pour doser les principaux constituants des eaux sulfureuses ; ce qui forme en quelque sorte une introduction utile aux trois autres parties de notre travail.

III. — RECHERCHE ET DOSAGE DES COMPOSES SULFURES RENFERMES DANS UNE SOLUTION SULFUREUSE

L'odeur bien connue de l'hydrogène sulfuré suffit souvent à déceler sa présence dans une eau sulfureuse et, par suite, celle de certains composés sulfurés de cette eau, auxquels est due la formation du gaz sulfhydrique (sulfhydrates, sulfures, polysulfures).

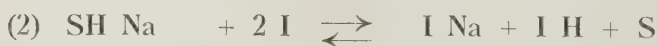
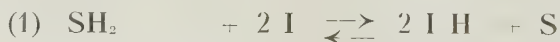
D'ailleurs, il existe un grand nombre de réactifs sensibles de l'acide sulfhydrique et des sulfures (convenablement traités) : solution d'acétate de plomb donnant un précipité noir de sulfure de plomb ; nitroprussiate de soude donnant une coloration violette avec les mêmes composés, etc.

L'analyse quantitative des composés sulfurés des eaux sulfureuses peut être réalisée de différentes façons, mais elle est basée sur le fait fondamental que l'acide sulfhydrique, les sulfures et les hypsulfites sont des corps réducteurs qui peuvent être facilement oxydés, par exemple par les halogènes en présence de l'eau.

Il y a également une grande diversité de méthodes dans l'évaluation du pouvoir réducteur des composés sulfurés : méthodes de dosages volumétriques, gravimétriques, potentiométriques, colorimétriques.

Une des méthodes les plus connues et employées est le *dosage volumétrique* des eaux sulfureuses à l'aide d'une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium, ou *iodométrie*.

Voici les équations qui traduisent les réactions sur lesquelles est basée l'iodométrie :



Les différentes équations que l'on vient d'écrire montrent la complexité des phénomènes qui interviennent dans la fixation du soufre par les bases ou les métaux. En tous cas, ces réactions nous indiquent la véritable signification de la quantité totale de soufre

existant dans une eau sulfureuse sous forme de divers composés sulfurés ci-dessus mentionnés.

Il résulte de ces équations que pour la même quantité de solution d'iode absorbée par un volume donné d'eau sulfureuse, la quantité totale de soufre présent dépend de la répartition de cet élément entre les différents composés sulfurés.

Malgré cette indétermination du dosage volumétrique du soufre total par une solution titrée d'iode, on considère ce dosage iodométrique comme une donnée fondamentale relative à la richesse d'une eau sulfureuse. On l'appelle *degré sulphydrométrique*.

Voici comment il se mesure, suivant DUPASQUIER [12] qui, le premier, en 1840, a employé cette méthode :

Une solution iodo-iodurée à 10 grammes d'iode par litre est versée, au moyen d'une burette graduée, dans une quantité déterminée de la solution à doser. Celle-ci est additionnée d'empois d'amidon comme indicateur. On verse la solution iodurée jusqu'à bleuissement de l'empois d'amidon. Et on dit que le degré sulphydrométrique d'une eau est égal à n lorsque 1 litre de cette eau absorbe $n/10$ centimètres cubes de la solution titrée d'iode.

On peut employer, au lieu de la solution iodo-iodurée à 10 g d'iode par litre, une solution décimale ($N/10$), c'est-à-dire à 12,7 g par litre ; ou $N/50$ ou même $N/100$.

Cependant, la détermination exacte du degré sulphydrométrique d'une eau sulfureuse, comme la détermination de la richesse en soufre d'une solution sulfureuse aqueuse, présente de *nombreuses difficultés*, surtout lorsque la concentration en produits sulfurés est faible :

1° Bien des auteurs font remarquer que la formation d'hypoiodite produit par l'iode en présence des bases provenant de l'hydrolyse des carbonates ou des silicates, est un facteur important de perturbation, car l'hypoiodite ainsi formé est un agent puissant d'oxydation et transforme les produits sulfurés en sulfates.

Pour empêcher la formation de l'hypoiodite et par suite une oxydation gênante :

a) KOLTHOFF [15] indique d'opérer en milieu neutre ou faiblement acide.

b) H. MATHIEU [4] neutralise les bases libres ou carbonatées avant d'ajouter l'iode ; il verse l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide au tournesol.

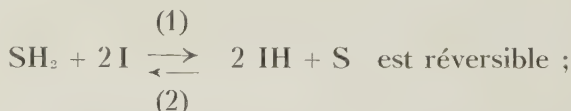
c) Pour BERL et PFANNMULLER [18], le procédé le meilleur consiste à verser la solution de sulfure dans un excès de solution titrée d'iode acidulée. C'est ainsi qu'opère également TOUPLAIN [8].

d) BOUGAULT [13] a remarqué, d'autre part, que lorsqu'on verse de l'hyposulfite dans des solutions alcalines d'iode jusqu'à décoloration, la quantité d'hyposulfite nécessaire pour arriver à ce résultat varie avec la vitesse d'affusion de l'hyposulfite ; et la quantité d'hyposulfite nécessaire pour décolorer la solution d'iode est d'autant plus faible que l'affusion est plus lente : cela provient, d'après BOUGAULT, de la formation d'hypoiodite et, par suite, de l'oxydation des produits sulfurés en sulfates.

On a donc intérêt à effectuer une affusion rapide de l'hyposulfite dans la solution sulfureuse additionnée de solution titrée d'iode en excès.

2° Du reste, comme l'indiquent KOLTHOFF [15] et KAPP [21], il faut aussi effectuer un dosage rapide pour éviter les pertes en hydrogène sulfuré. Et KAPP affirme que pour obtenir des résultats exacts, le volume de solution d'iode à verser ne doit pas dépasser 10 centimètres cubes, afin que la durée du dosage soit très courte.

3° D'après H. MATHIEU [4], il faut aussi éviter un grand excès d'iode, car la réaction :



et dès que la concentration en IH atteint un certain taux, c'est la réaction (2) qui se produit au détriment de la réaction (1) utilisée pour le dosage.

4° D'autre part, TREADWELL [2] a étudié la sensibilité de l'empois d'amidon en présence d'iode : l'apparition de la teinte bleue dépend de la dilution de l'empois d'amidon dans le milieu où se fait le virage, particulièrement si l'on emploie des solutions très diluées d'iode, à N/100, par exemple. On peut éviter cette influence perturbatrice de la dilution en ayant au virage toujours la même concentration en empois.

5° Enfin, la température a également, d'après CHRÉTIEN et VANDENBERGHE [14], une influence sur la sensibilité du réactif empois d'amidon en présence d'iode. Voici les résultats qu'ils ont obtenus

en opérant sur 500 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de 1 cm³ d'empois :

Température	Quantité d'iode N/100, en cm ³
10 degrés	0,10 : coloration bleue très nette.
19 degrés	0,15 : coloration bleue peu nette.
28 degrés	0,25 : » » »

De l'analyse détaillée que nous venons de faire de la méthode iodométrique appliquée aux dosages des composés sulfurés, il résulte que, même pour une simple solution de sulfure de sodium pur dans l'eau distillée (contenant une quantité égale ou inférieure à 0,5 g par litre), l'opération ne peut être réalisée qu'en fixant rigoureusement toutes les conditions expérimentales. Comme nous avons besoin, dans nos travaux, de solutions-mères de sulfure de sodium dosées avec une grande précision pour en faire des étalons colorimétriques, nous avons adopté un mode opératoire que nous décrirons plus loin, dont nous avons vérifié l'exactitude et que nous avons suivi strictement dans toutes nos recherches.

Dans ces conditions, la concentration en produits réagissants, ainsi que celle de l'indicateur (empois), sont restées constantes et nous avons pu vérifier, puisque nous disposions de solutions de sulfure de sodium préparées avec le sel Na₂ S, 9 H₂ O pur, que la méthode était à la fois fidèle et précise à mieux de 1 % près pour des concentrations en soufre de l'ordre de 0,003 g à 0,3 g par litre.

Séparation et dosage des divers composés sulfurés existant dans une solution sulfureuse. — Nous rappelons brièvement les principales méthodes employées.

A. — MÉTHODES CHIMIQUES.

Nous supposons que les composés à doser sont seulement : acide sulfhydrique, sulfures (sulfhydrates, monosulfures, polysulfures) et hyposulfites. Tous ces corps, nous l'avons vu, sont oxydés par l'iode et peuvent être dosés par iodométrie en évitant d'introduire les causes de perturbation précédemment signalées (alcalinité excessive, vitesse trop faible, concentration en empois).

Pour séparer les différents constituants, on peut employer la méthode suivante, réalisée assez élégamment par TOUPLAIN [8] et dont voici le principe :

1° L'*hydrogène sulfuré* de la solution à doser est entraîné complètement dans une solution titrée d'iode à l'aide d'un courant d'hydrogène pur qui passe d'abord dans l'eau sulfureuse, puis dans le flacon laveur renfermant la solution titrée d'iode. Le dosage de cette solution, avant et après l'opération d'entraînement, fait connaître la quantité d'acide sulhydrique libre contenue dans l'eau sulfureuse.

2° En traitant ensuite successivement la solution, débarrassée de l'acide sulhydrique libre, par une solution de chlorure d'ammonium et par une solution de sulfate manganoux, en atmosphère d'hydrogène, on libère l'acide sulhydrique des *sulhydrates* (c'est-à-dire celui à demi-combiné) et en même temps, on transforme les *monosulfures* en sulfure de manganèse. L'acide sulhydrique produit est entraîné, comme précédemment, dans une solution titrée d'iode. Quant au sulfure de manganèse produit, il peut être décomposé par l'acide chlorhydrique dilué et transformé en chlorure. Pour le séparer du soufre libre existant dans la solution, le chlorure de manganèse obtenu, neutralisé par l'ammoniaque, est précipité par du sulhydrate d'ammonium et calciné avec le filtre sur lequel on l'a recueilli, en présence d'un courant d'hydrogène. On pèse le sulfure de manganèse anhydre obtenu.

On pourrait aussi, avec un dispositif spécial, recevoir l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du sulfure de manganèse par l'acide chlorhydrique, dans une solution titrée d'iode.

3° Enfin, le *soufre libre* existant dans la solution sulfureuse ou provenant de la décomposition des polysulfures au cours des réactions précédentes (soufre libre qui est sur le filtre au moment de la redissolution du sulfure de manganèse) est oxydé par de l'acide chlorhydrique pur et du chlorate de potasse à l'ébullition. Il est ainsi transformé intégralement en sulfate que l'on dose, comme à l'ordinaire, sous forme de sulfate de baryte.

4° Les *hyposulfites* sont dosés à part. Dans un volume donné d'eau sulfureuse à analyser, on élimine les carbonates et les silicates au moyen d'une solution concentrée de chlorure de baryum, et tous les composés sulfurés autres que les hyposulfites au moyen de carbonate de plomb pur en poudre ; ce dernier est ajouté par

petites portions jusqu'à ce que le sel blanc ne noircisse plus. On filtre et on dose iodométriquement les hyposulfites dans le filtrat.

Cette méthode, quoique laborieuse et longue, a été réalisée par F. TOUPLAIN qui a utilisé des principes déjà connus de l'analyse des eaux sulfureuses ; mais il a réalisé cette analyse par des dispositifs très ingénieux, en indiquant avec le plus grand détail toutes les conditions favorables pour réussir le dosage complet d'une eau sulfureuse.

*
* *

Dans la résolution du problème qui consiste à doser un seul ou quelques-uns des composés sulfurés envisagés ci-dessus, des méthodes précises ont été indiquées par différents auteurs. Nous n'en citerons que quelques-unes.

1° Ainsi, dans l'étude des eaux industrielles renfermant au plus 150 milligrammes d'acide sulfhydrique libre ou combiné par litre, KAPP [22] dose acide sulfhydrique et sulfures en les précipitant par du sulfate de cadmium versé immédiatement après le prélèvement de l'eau à analyser. Le sulfure de cadmium ainsi formé est décomposé par de l'acide chlorhydrique au demi et l'hydrogène sulfuré est entraîné par distillation dans une solution titrée d'iode.

2° En employant comme agent précipitant des sulfures l'acétate de zinc, A. KURTENACKER et K. BITTNER [17] ont étudié le cas des mélanges de sulfures, sulfites et hyposulfites. L'emploi de la formaldéhyde leur permet d'éliminer les sulfites.

En résumé, il existe un grand nombre de méthodes chimiques (volumétriques ou gravimétriques) plus ou moins exactes et rapides. L'iodométrie, convenablement appliquée, s'adapte à presque tous les cas et fournit des résultats d'une assez grande précision, à condition de suivre strictement le mode opératoire indiqué, conditionné par la nature du mélange et la concentration de ses constituants.

Il existe aussi, à côté des méthodes chimiques, des méthodes physiques ou physico-chimiques de dosage des composés sulfurés. Ce sont des méthodes rapides et généralement assez sensibles. Nous ne mentionnerons que la potentiométrie et la colorimétrie des solutions sulfureuses.

B. — MÉTHODES POTENTIOMÉTRIQUES.

W.-D. TREADWELL et L. WEISS [24], en 1919, avaient étudié l'application du titrage électrométrique au dosage des divers ions et en particulier de H_2S .

En 1930, G. SCAGLIARINI et P. PRATESI [25] donnent une méthode rapide de dosage des sulfures par potentiométrie. Ce titrage se fait en milieu alcalin et ne serait point influencé par la présence d'halogènes, nitrates, sulfates, carbonates et silicates. La solution sulfureuse à doser est versée dans un verre contenant une couche de sulfure d'argent récemment précipité et une électrode d'argent argentée électriquement et comparée à une électrode au calomel. On détermine la courbe de titration en versant dans la solution de sulfure une solution titrée de nitroprussiate de soude.

C. — MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES.

1° K. JARVINEN [27] indique un dosage de sulfures alcalins basé sur la coloration bleue produite par un excès de sulfate de cuivre.

L'eau sulfureuse est préalablement traitée par du chlorure de baryum. Puis, le filtrat est rendu fortement ammoniacal par de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium. On y verse alors une solution de sulfate de cuivre N/200 jusqu'à séparation complète du cuivre à l'état de sulfure de cuivre et jusqu'à faible coloration bleue de la liqueur surnageante. On filtre et on mesure un volume connu du filtrat.

D'autre part, dans une liqueur de comparaison d'un volume égal à celui du filtrat et contenant les mêmes quantités d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium, on verse goutte à goutte du sulfate de cuivre N/200 jusqu'à ce que la coloration soit identique à celle du filtrat. On corrige alors le résultat du premier dosage en tenant compte du nombre de centimètres cubes de sulfate de cuivre N/200 qu'il a fallu verser dans la liqueur de comparaison.

2° A. GIBERTON [28] emploie un dosage colorimétrique applicable à l'acide sulfhydrique et aux sulfures ainsi qu'aux hyposulfites.

Pour doser les hyposulfites, on les précipite d'abord par une solution de nitrate d'argent à l'état de sulfure d'argent. Puis, après

dissolution dans un petit volume de solution concentrée de cyanure de potassium, on les reprécipite à l'état de sulfure de plomb par un réactif au plombite de soude et en milieu de gélatine.

La comparaison colorimétrique est faite avec une solution extemporanée et titrée d'hyposulfite.

Des dosages corrects seraient effectués sur des prises d'essai de l'ordre de 0,10 mg d'hyposulfite de soude.

Pour le dosage de l'acide sulfhydrique et des sulfures, on les précipite directement par du plombite de soude, en milieu gélatiné et on compare avec une solution titrée d'hyposulfite traitée comme précédemment. Quelques centièmes de milligramme d'acide sulfhydrique donneraient encore une coloration nette.

3° L.-W. WINKLER [26], pour doser de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles, traitait l'eau par un réactif renfermant des quantités déterminées de sel de seignette, de soude caustique et d'acétate de plomb. Et il comparait la coloration obtenue avec celle donnée, dans les mêmes conditions, par une solution titrée de monosulfure de sodium pur. La comparaison doit se faire aussitôt, car la coloration obtenue n'est stable que pendant cinq minutes.

4° Cette méthode de WINKLER est utilisée actuellement avec le *comparateur de Hellige* muni de disques spéciaux.

L'eau sulfureuse, additionnée du réactif précédemment indiqué, est placée dans le comparateur et, en faisant tourner le disque approprié, on trouve aisément l'étalon coloré qui correspond à la couleur de la solution aqueuse. Le chiffre marqué sur cet étalon indique le nombre de milligrammes d'hydrogène sulfuré contenus dans 1000 centimètres cubes d'eau sulfureuse.

5° Enfin, nous citerons les méthodes colorimétriques basées sur la *Réaction de Caro*, par formation de bleu de méthylène. Cette réaction, extrêmement sensible, a été utilisée par W. MECKLENBURG et F. ROSENKRANZER, puis par I.-St. LORANT.

a) Voici le principe du mode opératoire de I.-St. LORANT [31] : Par réduction préalable de tous les dérivés oxygénés du soufre, on pourra doser le soufre total sous forme d'acide sulfhydrique.

La solution sulfureuse à analyser est successivement traitée par une solution d'acétate de zinc (renfermant de l'acétate de soude et un peu de chlorure de sodium), puis par une solution de sulfate

de diméthylparaphénylènediamine en milieu très sulfurique, appelée par l'auteur « solution du réactif » ; enfin, par une solution de sulfate ferrique ammoniacal en milieu sulfurique. La liqueur bleue obtenue est comparée, dans un colorimètre de Dubosc, à une solution étalon préparée comme suit : on mélange en proportions convenables la solution de sulfate de zinc, le réactif, la solution ferrique, une solution alcoolique de methylrot des Allemands et une solution aqueuse et titrée de bleu de méthylène.

Par cette méthode, l'auteur dose 5 à 40 μ g de soufre avec une erreur de 3 à 5 %.

b) W. MECKLENBURG et F. ROSENKRANZER [30] ont également appliqué la réaction de Caro au dosage colorimétrique de petites quantités d'acide sulhydrique ou de sulfures.

Pour cela, ils font agir sur la solution sulfureuse successivement des quantités déterminées d'acide chlorhydrique concentré, de sulfate de diméthylparaphénylènediamine et de solution décimale de perchlorure de fer.

Conclusion

On peut remarquer à la fin de cette étude des méthodes de dosage des solutions sulfureuses, que les procédés chimiques dérivés de l'iodométrie font subir aux eaux des manipulations multiples qui doivent en altérer sinon la composition, du moins la nature intime. Les méthodes colorimétriques paraissent plus inoffensives et en particulier la réaction de Caro, que nous avons étudiée, permet de fixer les caractères de l'eau sulfureuse au moment même où on applique cette réaction.

C'est pourquoi, pour nos recherches hydrologiques sur la richesse en composés sulfurés des eaux sulfureuses, nous n'avons utilisé que deux méthodes essentielles :

1° La détermination du *degré sulphydrométrique* qui fournit le pouvoir réducteur de l'eau sulfureuse et qui permet d'apprécier l'état de conservation des eaux sulfureuses étudiées.

2° Une méthode *colorimétrique* basée sur la *réaction de Caro* (formation de bleu de méthylène) qui donne seulement la richesse de l'eau en sulfure et acide sulhydrique, mais qui, pour les raisons

précédemment exposées, est une méthode plus délicate, plus com-
mode et vraiment appropriée à l'étude des eaux minérales et de
leurs caractères évolutifs.

*
* *

Nous allons nous occuper à présent des principales eaux sul-
fureuses corses étudiées au cours d'une mission effectuée dans le
pays pendant l'été 1938 et mentionner les expériences complémen-
taires poursuivies au laboratoire d'hydrologie de la Faculté de Mé-
decine de Marseille. Ces expériences nous ont permis, en collabo-
ration avec notre maître, le Professeur RIMATTEI, de fixer les carac-
tères évolutifs des eaux sulfureuses corses.

DEUXIEME PARTIE

Etude sur les eaux sulfureuses Corses

I. — CARACTERES GENERAUX DES EAUX SULFUREUSES CORSES

La présence d'eaux sulfurées sodiques en Corse s'accorde avec la constitution géologique du pays dont le sol granitique ou gneissique a subi un intense travail de métamorphisme interne.

Tout l'Ouest de l'île est formé par un massif cristallophyllien. De ces montagnes granitiques jaillissent des sources thermales sulfurées sodiques qui, par leur composition et leurs applications thérapeutiques, sont comparables à celles des Pyrénées. Semblables au point de vue physico-chimique et thérapeutique, elles ont l'avantage de se trouver sous des climats variés tout en étant peu éloignées les unes des autres. Dans son rapport, le Docteur Constantin James écrivait en 1853 : « On trouve difficilement ailleurs, dans une enceinte aussi circonscrite, une plus grande abondance de sources, des effets thérapeutiques plus puissants, des sites mieux appropriés à des établissements thermaux ».

Toutes ces stations se prêtent admirablement bien à une cure à la fois thermale et climatique, et cela en n'importe quelle saison, en ajoutant les bienfaits du « changement d'air » à ceux du traitement thermal. Mais le choix d'un climat est beaucoup affaire d'expérience ; or, il se peut qu'un malade faisant une cure à Baracci, par exemple, ne supporte pas le climat maritime. Il pourra alors, moyennant un court déplacement, aller continuer sa cure à la source voisine de Guitera, station de moyenne altitude, en plein maquis. Partout, le calme et le repos, dans de beaux sites, contribueront à augmenter les bienfaits de l'eau sulfureuse.

Malheureusement, les hommes ont très peu fait pour mettre en valeur les ressources hydrominérales dont la nature a si riche-

ment doté la Corse. Seuls, les insulaires fréquentent ces sources, le plus souvent de leur propre initiative. Ils y poursuivent leur cure au gré d'un pur empirisme, faute de praticien attaché à l'établissement thermal, et parfois même, comme à Caldaniccia, dans des conditions de confort tout à fait défavorables, alors qu'une organisation bien comprise pourrait assurer la prospérité de nos stations hydrominérales.

II. — TECHNIQUES UTILISEES

1° PRÉLÈVEMENT.

a) *A la source* : Toujours accessible, nous n'avons eu aucune difficulté pour puiser l'eau destinée à être immédiatement analysée, soit à la buvette même comme à Baracci, soit dans une pièce voisine du griffon, comme à Guitera. Pour Caldaniccia, nous avons dû remplir soigneusement des bouteilles destinées aux analyses effectuées dans la journée même, au laboratoire du Collège Fesch d'Ajaccio.

b) *Pour le transport* : L'eau a été soigneusement recueillie dans des bouteilles de bière préalablement lavées au mélange sulfochromique, puis à l'eau ordinaire et finalement à l'eau distillée. Nous avons également employé des bouteilles d'un litre que nous avons cachetées à la cire, et des flacons de 150 cm³ dont quelques-uns paraffinés intérieurement.

Nous avons complètement rempli bouteilles et flacons pour éviter l'introduction de grosses bulles d'air entre le bouchon et le liquide.

2° TRANSFORMATION DE L'EAU PRÉLEVÉE EN EAU DITE « PERMANENTE ».

Dans un ballon Pyrex, on fait bouillir pendant 5 minutes un volume connu d'eau à étudier. Puis on ferme le ballon par un bouchon traversé par un tube à robinet en position de fermeture. Après refroidissement, on ouvre le robinet pour laisser pénétrer l'air et on ramène au volume initial avec de l'eau distillée bouillie. Si au cours de l'ébullition des sels insolubles se forment, il faut filtrer. Ce cas ne s'est produit pour aucune des eaux que nous avons à étudier.

3° MESURES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE.

Les mesures de résistance électrique ont été effectuées avec un ohmmètre de Chauvin et Arnoux, selon le principe du pont de Kohlrausch. Le courant continu, fourni par des piles Wonder, est transformé en courant alternatif par un buzzer. Nous avons employé les cuves spéciales du Professeur Rimattei : cuve à deux branches de constante $K = 6,65$ pour l'eau naturelle, et cuve à trois branches de constante $K = 0,160$ pour les dilutions. Celles-ci ont été effectuées avec de l'eau pure de conductivité $1 \cdot 10^{-6}$, préparée au laboratoire avec l'appareil du Professeur Rimattei. Cette méthode des dilutions est due à notre maître qui l'a employée pour le repérage des sérums pathologiques et qui l'a faite appliquer par ses élèves à l'étude des eaux potables et minérales. On a ainsi l'avantage de mettre en lumière des différences et des ressemblances dans la constitution des eaux étudiées, que la mesure de la conductivité des eaux non diluées ne fait point apparaître.

La précision obtenue est, dans tous les cas, supérieure au $1/100$.

Les résultats sont exprimés en mhos par $\text{cm} \cdot \text{cm}^2$ à 18° , en employant la formule utilisée dans l'étude de l'eau pure et des sérums pour tenir compte des variations de température.

$$\gamma_t = \gamma_0 (1 + \alpha t)$$

$$\gamma_t = \text{conductivité à } t \text{ degrés}$$

$$\gamma_0 = \text{conductivité à } 0^\circ.$$

α est un coefficient déterminé expérimentalement et que nous avons pris égal à $0,023$.

4° MESURE DU PH.

Nous avons employé le colorimètre de Hellige avec colorants et disques, qui donne une précision de $0,1$ à $0,2$. Au laboratoire, nous avons fait également des déterminations par la méthode potentiométrique qui donne avec plus de précision l'acidité réelle caractéristique des différentes eaux.

5° DEGRÉ SULFHYDROMÉTRIQUE.

Nous avons déjà mentionné l'indétermination du dosage iodométrique du soufre total des divers produits sulfurés dans une eau sulfureuse.

Cette détermination du degré sullhydrométrique est un test rapide, lié aux phénomènes d'oxydo-réduction, qui donne le pouvoir réducteur d'une eau sullieuse, appelé aussi « indice de sulluration ».

Effectué dans des conditions bien définies, le degré sullhydrométrique permet de caractériser les eaux sullieuses au griffon même et d'étudier d'une manière simple leur conservation.

Voici la technique que nous employons :

Nous avons traité un volume connu d'eau par un excès connu de solution d'iode à N/50 et nous avons titré par une solution d'hyposullite de soude à N 50, en présence d'empois d'amidon comme indicateur.

Les résultats obtenus sont exprimés :

- a) En cm^3 d'iode N/10 absorbés par litre d'eau ;
- b) En degrés sullhydrométriques, selon la définition de Dupasquier : chaque degré correspond à 10 mg d'iode absorbés ;
- c) En monosulfure de sodium, notation employée dans les analyses précédemment effectuées, en particulier par M^r GENTIL qui, en 1908, a étudié à la source même nos eaux minérales corses.

La précision de nos dosages est, dans les cas les plus défavorables, de 2,5 %.

6° MESURE DE L'ALCALINITÉ.

Par la méthode directe, au moyen d'une solution titrée d'acide sullurique et en présence d'hélianthine comme indicateur.

Les résultats sont exprimés en cm^3 d'acide sullurique N/10 nécessaires pour saturer l'alcalinité potentielle de 100 cm^3 d'eau.

7° DOSAGE DES CHLORURES.

Par la méthode de Mohr, après avoir transformé en sullates les sullures et hyposullites qui influeraient sur le dosage : pour cela, 100 cm^3 d'eau sont portés à ébullition et traités par une solution à 10 % de persullate d'ammonium (exempt de chlorures).

On neutralise par du carbonate de chaux et on titre, après refroidissement, par une solution de nitrate d'argent N/20 en présence d'une goutte de solution saturée de bichromate. Les résultats sont exprimés en milligrammes de chlorure de sodium par litre.

8° DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES.

a) *Degré hydrotimétrique total.* — Les eaux étudiées ont un très faible degré hydrotimétrique, ce qui indique leur pauvreté en sels alcalino-terreux. Chaque degré hydrotimétrique équivaut approximativement à 0,01 g de carbonate de calcium. Dans un flacon hydrotimétrique, on mesure 40 cm³ de l'eau à analyser. On y verse goutte à goutte la liqueur titrée de savon et on agite énergiquement après chaque goutte. On arrête l'addition de liqueur titrée dès que, par agitation, on obtient une mousse persistante.

b) *Degré hydrotimétrique permanent.* — 100 cm³ d'eau mesurés dans un ballon jaugé, sont versés dans un ballon pyrex fermé par un bouchon. Celui-ci est traversé par une longue canne de verre servant de réfrigérant pour éviter le plus possible toute perte d'eau sous forme de vapeur. On porte à une douce ébullition pendant 20 minutes. Après refroidissement, on verse l'eau dans le ballon jaugé de 100 cm³ et, si besoin, on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée bouillie et refroidie (si au cours de l'ébullition il s'est formé un précipité, on filtre). On mesure 40 cm³ de cette eau dite « permanente » et on opère comme pour le degré hydrotimétrique total.

9° EXTRAIT SEC.

Évaporation au bain-marie de 1 litre d'eau. On achève la dessiccation dans l'étuve à 100°, puis à 180° au maximum. L'opération est terminée lorsque deux pesées successives à 1 heure d'intervalle donnent sensiblement le même poids.

10° DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE TOTAL.

Nous avons fixé ce gaz à la source même en versant dans une fiole jaugée à deux traits (100-110 cm³) 10 cm³ d'une solution saturée de chlorure de baryum pur et d'ammoniaque non carbonatée. Puis, nous avons complété à 110 cm³ avec l'eau à analyser et nous avons bouché et agité.

L'analyse a été effectuée au laboratoire et a comporté la filtration et le lavage du précipité avec de l'eau bouillante ; puis, la dissolution sur le filtre même du carbonate de baryum au moyen d'acide chlorhydrique dilué. Dans la solution de chlorure de ba-

ryum obtenue, on a précipité le baryum à l'état de sulfate, dosé ensuite par gravimétrie.

Les résultats obtenus sont exprimés en milligrammes de CO_2 par litre.

III. — ETUDE DE LA STATION DE BARACCI

Eau sulfurée sodique hyperthermale

Baracci, dont le nom signifie, d'après Mgr Rodié, « rivière dont les bords sont à pic », est située à 70 km d'Ajaccio. Au milieu d'une large plaine bien cultivée, entre Olmeto sur la colline couverte d'oliveraies, et Propriano au fond du beau golfe de Valinco, seuls se dressent deux superbes bâtiments : l'établissement thermal et l'hôtel de Baracci. Le ruisseau qui a donné son nom à la station, est un torrent étroitement encaissé, ravinant profondément le granit qui, partout ici, constitue le terrain, « granit blanchâtre et rosé parsemé parfois d'un peu d'épidote » [35]. C'est sur sa rive gauche, à trois kilomètres de Propriano et à 500 mètres à peine de la route nationale, que jaillissent du granit, à 5 mètres de profondeur, les eaux sulfureuses hyperthermales. Avant d'arriver au sol, elles traversent un lit de terrain sablonneux et une couche de terrains d'alluvions.

Ces eaux sont connues depuis la plus haute antiquité. Colonna de Cesari-Rocca et Louis Villat [39], dans leur histoire de Corse, écrivent : « Lorsqu'on fit des travaux de captage des eaux sulfureuses de Baracci, en 1880, on découvrit, dans une ancienne piscine en bois, quelques médailles romaines et un bronze d'Hadrien, ce qui fait présumer qu'il y a eu à Baracci des thermes romains ».

Mais, bien exploitées du temps des Romains, les eaux sulfureuses de Baracci furent, par la suite, bien délaissées, malgré leur réputation qui, elle du moins, se conserva intacte au cours des générations.

Dans son « Voyage géologique et minéralogique de 1820 à 1821 », Emile Gueymard [35], ingénieur des mines, écrit :

« Les eaux thermales de Baracci... sourdent près d'une petite « maisonnette dans un trou irrégulier et bourbeux. Nous avons « trouvé que leur degré de chaleur était de 32° 5 Réaumur. C'est « dans ce misérable trou qu'on vient prendre les bains, et au mi-

« lieu de la transpiration, on se réfugie sous une tente de feuil-
« lage. Malgré le peu de ressources que cette localité offre et les
« dangers auxquels on est exposé en sortant des bains, ces eaux
« ont fait des prodiges dans toutes les maladies rhumatismales et
« cutanées. . . A Baracci, il faudrait faire un petit réservoir murail-
« lée sur les côtés et pavé au fond, et l'enfermant ensuite dans une
« petite chaumière et bâtissant une maison pour recevoir les mala-
« des. Ces eaux seraient très fréquentées, puisqu'elles n'offriraient
« que des avantages positifs. »

Malgré cet exposé de E. Gueymard en faveur des eaux de Baracci, les progrès apportés ne furent pas bien grands jusqu'en 1926. En effet, jusqu'à cette époque, le captage était constitué par « un bassin rectangulaire profond de 5 mètres et fait en mur cimenté. Dans ce bassin se trouvait un tuyau en fer à travers lequel l'eau montait en bouillonnant, pour être ensuite distribuée aux baignoires » [41]. Cette installation était, comme on le voit, assez rudimentaire et la station entière était représentée par six baignoires en ciment (qui remplaçaient le trou bourbeux de jadis).

Mais, depuis 1926, grandes furent les transformations apportées non seulement à la station thermale, mais aussi à la plaine environnante. Et M. Serra a signalé, dans le *Petit Marseillais* de juin 1926, ce qu'il appelle à juste titre « la résurrection des eaux thermales de Baracci ». « Ces eaux, écrit-il, étaient exploitées depuis l'année
« 1885 environ, dans des conditions tout à fait rudimentaires. Les
« nouveaux propriétaires, MM. Guéry, de Saïgon, et F. Giaco-
« moni, administrateur aux colonies, ont voulu que les installations
« nouvelles représentent le dernier mot du progrès en matière
« thermale et hôtelière. Les plans d'un hôtel moderne ont été
« demandés à M. Villa, ceux de l'établissement thermal sont dus
« à M. Urbain, chef de travaux à l'Institut d'Hydrologie et de Cli-
« matologie de Paris, et à M^{me} Urbain, architecte diplômée. Leur
« projet, présenté à l'exposition des Arts Décoratifs, a été honoré
« d'une médaille d'or. Le captage, en cours de réfection, s'étendra
« à 7 mètres de profondeur sur une surface six fois plus grande
« que celle de l'ancien captage, ce qui permettra d'augmenter le
« débit disponible et d'éviter le mélange de l'eau thermale avec les
« eaux d'infiltration. »

Les travaux de captage et le projet exposé ci-dessus furent entièrement exécutés, et c'est avec une joyeuse surprise que nous

avons trouvé là, côte à côte, tout seuls au milieu de la plaine, un bel établissement thermal et son splendide hôtel.

Cette installation tout à fait moderne étant unique en Corse, nous croyons intéressant d'en donner au moins une description sommaire.

A l'entrée de l'établissement est un grand vestibule aux beaux fers forgés et donnant accès à une vaste salle de lecture dont les murs sont couverts de peintures représentant de beaux sites corses. De grands balcons surplombent une piscine. Du vestibule, un escalier descend dans la salle de la buvette où deux grandes portes vitrées s'ouvrent sur la piscine et d'où un couloir conduit aux salles de bains. Contre le mur, une fontaine de grès fournit à volonté l'eau sulfureuse provenant directement, par un court tuyau, de la salle de captage placée immédiatement au-dessous. L'eau monte ainsi naturellement de la source et peut être utilisée, si on la laisse couler un instant, à la température de 45° C. Un autre gros tuyau entraîne l'eau montante dans un grand bassin calorifugé qui lui conserve la même température. Un robinet met ce tuyau en communication avec toutes les baignoires, réparties dans 28 cabines spacieuses et gaies avec leurs murs passés au Ripolin. Celles de 1^{re} classe ont un joli mobilier verni et des tablettes de marbre ; celles de 2^{me} classe, moins luxueuses, sont aussi propres et gaies. Tout près de la buvette, est une salle pour douches en pluie et en jets.

Il faut noter que les 36 chambres du confortable hôtel sont pourvues non seulement du chauffage central, mais aussi d'eau courante sulfureuse froide et chaude provenant directement du grifon par tuyautage. Cette eau, onctueuse au toucher, est de plus douée, comme on le sait, d'heureuses propriétés thérapeutiques.

L'hôtel est un très bon hôtel de tourisme ; mais, malgré des prix modérés, il n'est pas accessible à la plupart des insulaires qui font une cure « ambulatoire » pour ainsi dire, car ils habitent des villages voisins et viennent seulement à Baracci prendre un bain et boire l'eau sulfureuse.

Disons encore quelques mots de la plaine environnant la station. Elle était autrefois inculte et insalubre. Mais cette région au sol fertile et voisine d'un port important (Propriano) a été transformée par la culture, et le paludisme en a été chassé. On peut donc fréquenter la station de Baracci pendant toute l'année.

Quelles sont les propriétés de cette eau sulfureuse utilisée dans la station la mieux équipée de la Corse ?

D'un goût agréable, elle est très facile à digérer ; on peut en absorber sans inconvénient 5 à 6 verres de suite. Elle stimule les fonctions digestives et augmente l'appétit. De plus, grâce à son monosulfure de sodium, elle a une action favorable dans les affections des voies respiratoires supérieures. La sulfuration légère de cette eau permet de l'utiliser en bains et lotions pour les maladies de la peau. C'est même là sa principale indication (dermatoses, acné, eczéma, furonculose, prurit). Elle possède aussi, mais à un moindre degré, les autres indications générales des eaux sulfureuses (rhumatismes, manifestations arthritiques, sciatiques, névralgies, séquelles de fractures, entorses). Elle est également indiquée dans les laryngites chroniques, conjonctivites chroniques, métrites chroniques, cystites chroniques et la syphilis. La goutte chronique diminue fréquemment d'intensité ; toutefois, le traitement ne doit jamais s'exercer pendant les poussées aiguës. « Il comprendra de préférence la boisson et peu ou pas de bains » [41].

Les seules contre-indications sont les affections cardiaques mal compensées et la tuberculose avec hémoptysies.

Étude physico-chimique

Les eaux de Baracci ont un débit d'environ 115.000 litres par 24 heures.

M^r GENTIL, opérant à la source même, en août 1908, a trouvé aux eaux de Baracci la composition suivante, rapportée à 1000 grammes d'eau :

Monosulfure de sodium	0,014
Hyposulfite de soude	0,003
Chlorure de sodium	0,107
Sulfate de soude	0,081
Carbonate de chaux	0,034
Silicate de soude	0,014
Silicate de magnésie	0,011
Silice en excès	0,043
Carbonate de lithine	0,006
Sulfure de fer	0,002
Glairines et matières organiques	0,011
Poids du résidu	0,340

Résultats de nos Mesures
SUR L'EAU SULFUREUSE THERMALE (TEMPÉRATURE 45° C) ALIMENTANT
L'ÉTABLISSEMENT THERMAL DE BARACCI

1° MESURES PHYSIQUES

Nature de l'eau étudiée	Mesures de conductivité (en mhos-cm-cm ² à 18° C.)					pH
	$\gamma_1 \times 10^4$	$\gamma_{0,1} \times 10^5$	$\frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1} \times 10$	$\gamma_{0,01} \times 10^6$	$\frac{\gamma_{0,01}}{\gamma_1} \times 10^2$	
a) Mesures effectuées à la source						
Naturelle	4,21	4,48	1,064	4,95	1,175	9,5
Permanente ..	4,35	4,61	1,059	4,84	1,110	9,5
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation						
Naturelle	4,18	4,26	1,019	2,37	0,567	9,6

NOTA. — γ_1 = Conductivité de l'eau non diluée.

$\gamma_{0,1}$ = Conductivité de l'eau diluée au dixième.

$\gamma_{0,01}$ = Conductivité de l'eau diluée au centième.

Les conductivités indiquées pour les dilutions sont les conductivités corrigées de la conductivité propre de l'eau de dilution, qui était égale à 10⁻⁶.

2° MESURES CHIMIQUES

Nature de l'eau étudiée	Indice de sulfuration			Alcalinité en cm³ de SO ₄ H ₂ N/10	Degré hydroti- métrique	Chlorures en mg de ClNa	Acide car- bon. total en mg de CO ₂
	(1)	(2)	(3)				
a) Mesures effectuées à la source							
Naturelle ...	4,10	5,2	16	11,75	3	122,85	22,3
Permanente .	3,10	3,9	12,1	11,75	3,2	—	—
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation							
Naturelle ...	4,10	5,2	16	11,5	2,5	Ext. sec à 180° en g	
Permanente .	3	3,8	11,7	11,5	2,8	0,323 —	

NOTA. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

REMARQUE. — Aucune modification dans les caractères organoleptiques de l'eau sulfureuse n'a été observée après deux mois de conservation : l'eau est restée limpide et sans odeur d'hydrogène sulfuré. Cette odeur se développe lorsque l'eau est laissée un certain temps au contact de l'air.

Cette remarque est valable pour les eaux sulfureuses des trois stations de Baracci, Guitera et Caldaniccia.

(1) Résultats exprimés en cm³ d'iode N/10 absorbés.

(2) Résultats exprimés en degrés sulphydrométriques Dupasquier.

(3) Résultats exprimés en mg de monosulfure de sodium SNa₂.

IV. — ETUDE DE LA STATION DE GUITERA

Eau sulfurée sodique hyperthermale

Dans le canton de Zicavo, à 56 km d'Ajaccio, et à 5 km du village qui lui a donné son nom, se trouve la station thermale de Guitera. Maquis vigoureux et touffu, chênes et châtaigniers embellissent toute cette pittoresque contrée.

La montagne tombe à pic sur la rive gauche du Taravo, torrent impétueux où les truites abondent. Sur la rive droite, au bord même du cours d'eau, se trouve l'établissement de bains. D'excellentes routes relient ce pays fertile à Ajaccio et aux gros villages voisins (Zicavo, Petreto-Bicchisano).

Voici quelques détails historiques sur cette station :

Vers 1770, dans les eaux thermales de Guitera, les femmes faisaient rouir le lin et le chanvre. Certaines, atteintes de rhumatismes, se sont trouvées guéries à la suite de l'immersion des jambes dans l'eau sulfureuse. Depuis lors, on reconnut à ces eaux une réelle valeur thérapeutique et elles commencèrent à être fréquentées.

CONSTANTIN JAMES, dans son rapport en 1853, écrit : « Guitera « est une des meilleures eaux de la Corse. On comprend, en effet, « que si les malades ne trouvaient pas réellement à ces eaux une « compensation des privations de toute nature qui les y attendent, « la guérison, ou du moins le soulagement de leurs maux, ils en « auraient bientôt oublié le chemin.

« Une source seulement est utilisée ; l'eau, qu'elle fournit en « abondance, a une température de 48 degrés centigrades.

« Sur tout son parcours, on voit d'abondantes traînées de barégine ».

Vers 1860, les eaux de Guitera étaient à peine captées. Elles jaillissaient en plein air, puis traversaient deux bassins et allaient se perdre dans le torrent.

En 1857, DE LA ROCCA [37] écrit à leur sujet :

« Il paraît qu'on a commencé à jeter les fondements d'un établissement thermal. Sans doute, l'administration ne manquera

« pas d'encourager le concessionnaire à persévérer dans ses tentatives de création nouvelle ».

Actuellement, les eaux sont bien captées. Elles jaillissent de plusieurs fentes, au milieu des gneiss. Une construction circulaire, en maçonnerie, abrite les griffons et rassemble leurs eaux. Elle présente une seule ouverture, fermée par un portillon, et qui permet d'apercevoir l'épais dépôt verdâtre de barégine tapissant le fond du bassin où l'eau arrive en bouillonnant. Une partie de cette eaux s'écoule sans arrêt par un orifice percé dans la maçonnerie. Nous avons mesuré son débit qui est de 17. 300 litres par 24 heures. Là viennent boire les malades.

Deux autres orifices alimentent un second bassin avec un débit total que nous avons trouvé égal à 240.000 litres environ par 24 heures. De là, l'eau est dirigée, par un tuyautage, vers l'établissement de bains éloigné de quelques mètres à peine. Elle y est reçue dans deux grands réservoirs. Dans l'un, l'eau coule constamment et la surverse va au Taravo. Cette eaux, qui dans le bassin de captage a une température de 44° C, arrive aux baignoires à 43° 8. Trop chaude pour le bain, sa température est abaissée par l'eau provenant du second réservoir (où l'eau sulfureuse naturelle a le temps de se refroidir). Les onze cabines de bains, récemment restaurées, sont toutes spacieuses ; trois sont à deux fenêtres. Il y a également deux cabines de luxe donnant sur le Taravo, une salle de douche avec baignoires et une salle de repos à l'entrée de l'établissement.

Au-dessus des salles de bains, deux étages ayant dix chambres chacun, sont destinés à loger les baigneurs et leur famille. Mais ils ne sont pas encore aménagés. Trois petits hôtels se trouvent à proximité de l'établissement.

Sur la route, à 150 mètres au-dessus de la source principale, existe une source sulfureuse froide, non exploitée. Sa température est de 18° (température de l'air ambiant : 23°).

Les eaux sulfureuses de Guitera sont utilisées en bains généraux ou locaux, douches et boissons.

Elles sont particulièrement efficaces dans les rhumatismes, bronchites, maladies cutanées, varices, phlébites, hémorroïdes. Elles sont aussi employées contre la dyspepsie, les paralysies, hémiplegies faciales, foulures, vieilles entorses et certaines contractures des muscles.

Étude physico-chimique

L'eau sulfureuse de Guitera est limpide et très onctueuse au toucher.

De saveur franchement sulfureuse, elle est assez agréable à boire.

« Quant à la composition chimique de cette eau, écrit C. JAMES, je ne sache pas qu'elle ait été l'objet d'aucune analyse sérieuse. Tout ce que je puis dire, c'est que le soufre s'y trouve à l'état de sulfure de sodium et que les gaz qu'elle laisse dégager sont un mélange de gaz carbonique et d'azote ».

Nous avons une analyse de HENRY, effectuée il y a environ 60 ans, mais sur de l'eau transportée à Paris. Aussi, d'après DURAND FARDEL, les résultats doivent être considérés comme approximatifs. D'autre part, l'auteur n'a pas dosé le sulfure de sodium.

Voici l'analyse de HENRY, rapportée à 1 litre :

Bicarbonate de chaux	0,015
Bicarbonate de magnésie	0,015
Carbonate de soude	0,017
Sulfate de soude	0,017
Sulfure de sodium	Quantité indéterminée
Chlorure de sodium	0,040
Silice et alumine	0,010
Glairine	traces
Poids du résidu	0,082

En septembre 1908, M^r GENTIL, opérant à la source même, a trouvé les résultats suivants, pour 1000 grammes d'eau :

Monosulfure de sodium	0,020
Hyposulfite de soude	0,005
Chlorure de sodium	0,042
Carbonate de chaux	0,020
Sulfate de soude	0,033
Carbonate de soude	0,017
Silicate de soude	0,014
Silicate de magnésie	0,012
Silice en excès	0,041
Barégine et matières organiques	0,010
Poids du résidu	0,215

Résultats de nos Mesures
SUR L'EAU SULFUREUSE THERMALE (TEMPÉRATURE 44° C) ALIMENTANT
L'ÉTABLISSEMENT THERMAL DE GUITERA

2° MESURES CHIMIQUES

Nature de l'eau étudiée	Mesures de conductivité (en mhos-cm-cm ² à 18° C.)					pH
	$\gamma_1 \times 10^4$	$\gamma_{0,1} \times 10^5$	$\frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1} \times 10$	$\gamma_{0,01} \times 10^6$	$\frac{\gamma_{0,01}}{\gamma_1} \times 10^2$	
a) Mesures effectuées à la source						
Naturelle	2,37	2,41	1,016	2,64	1,114	9,8
Permanente ..	2,60	2,73	1,050	2,83	1,088	9,8
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation						
Naturelle	2,38	2,35	0,987	1,94	0,815	9,6

NOTA. — γ_1 = Conductivité de l'eau non diluée.

$\gamma_{0,1}$ = Conductivité de l'eau diluée au dixième.

$\gamma_{0,01}$ = Conductivité de l'eau diluée au centième.

Les conductivités indiquées pour les dilutions sont les conductivités corrigées de la conductivité propre de l'eau de dilution, qui était égale à 10^{-6} .

1° MESURES PHYSIQUES

Nature de l'eau étudiée	Indice de sulfuration			Alcalinité en cm ³ de SO ₁ H ₂ N/10	Degré hydroti- métrique	Chlorures en mg de Cl Na	Acide car bon. total en mg de CO ₂
	(1)	(2)	(3)				
a) Mesures effectuées à la source							
Naturelle ...	5,15	6,54	19,98	14,5	1,7	41,30	41,9
Permanente .	4,20	5,33	16,4	14,7	1,7	—	—
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation							
Naturelle ...	5,10	6,47	19,9	12,6	1,9	Ext. sec à 180° en g	
Permanente .	4,2	5,33	16,4	13	1,9	0,225	
						—	

NOTA. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

REMARQUE. — La mesure de la conductivité d'une eau donne une idée approchée de sa minéralisation totale. Ceci nous permet d'interpréter certains écarts entre nos mesures, effectuées en octobre, et celles réalisées en avril par

(1) Résultats exprimés en cm³ d'iode N/10 absorbés.

(2) Résultats exprimés en degrés sulfhydrométriques Dupasquier.

(3) Résultats exprimés en mg de monosulfure de sodium SNa₂.

M^r Barret, directeur du laboratoire départemental d'Ajaccio. En gros, le rapport des minéralisations totales (extrait) est égal au rapport des conductivités électriques correspondantes, comme l'indique le tableau ci-dessous :

Mesures effectuées sur l'eau de Guitera	Avril 1936	Octobre 1938	Rapports
Résistivité à 18° en ohms-cm-cm ²	$\rho_1 = 2.860$	$\rho_2 = 4.201$	$\frac{\rho_2}{\rho_1} = 1,468$
Extrait sec en grammes par litre	$e_1 = 0,327$	$e_2 = 0,225$	$\frac{e_1}{e_2} = 1,453$

V. — ETUDE DE LA STATION DE CALDANICCIA

Eau sulfurée sodique thermique

On quitte Ajaccio par la route qui conduit à Bastia ; massifs d'aloès et figuiers de barbarie et le golfe lumineux où se mire la coquette capitale de la Corse, ornée d'une végétation abondante et parfumée : palmiers, oliviers et amandiers, orangers et citronniers. A 7 km, on passe le col de Caldaniccia ; puis, quittant la route, on emprunte un chemin carrossable qui conduit aux bains, à 8,900 km d'Ajaccio, au confluent de la Gravone et du ruisseau de Cavallo-Morto. Au milieu de la riche plaine de Campo-dell'Oro se dressent trois bâtisses : une maison de campagne ; plus bas, tout enfoncée, une construction de pauvre apparence (c'est l'établissement de bains) ; et tout près de là, la gare de Caldaniccia où s'arrêtent les trains venant d'Ajaccio ou de Bastia. Ces trains permettent aux habitants des diverses localités de la Corse de se rendre facilement à Caldaniccia.

Dans toute cette région avoisinant Ajaccio, on trouve « des calcaires durs. . . , du grès semi-granitique piqué de fer oxydé et de talc laminaire argentin ; des granits à grands et moyens cristaux de feldspath rouge, mêlé de quartz gris, large et abondant, avec titane et galène vert-noirâtre, cette dernière comportant du cuivre pyriteux et une espèce de mica pulvérulent composé de fer sulfuré blanc, de la *Caldanicia*. . . » [36].

C'est dans ce terrain granitique du domaine de *Caldanicia* dont le Cardinal Fesch, oncle de Napoléon I^{er}, était alors propriétaire, que furent découvertes en 1831, à 15 mètres d'altitude, cinq sources sulfurées sodiques chaudes (de 27 à 34 degrés centigrades). Le domaine fut ensuite exproprié par le département qui le loua à un concessionnaire. Un petit établissement thermal fut créé. Pour atteindre l'eau, on creusa sur une assez grande étendue, de sorte que l'établissement se trouve caché par une enceinte naturelle de roches à travers lesquelles suinte l'eau sulfureuse. On y accède par un petit sentier en pente. L'eau minérale jaillit directement dans un vaste réservoir cylindrique situé au-dessus des cabines petites et misérables : plancher en terre battue, vieilles baignoires en zinc, robinet fermé par un bouchon. Celles-ci étant en nombre insuffisant, on bâtit plus tard une nouvelle série de cabines sur un des côtés de l'établissement. Mais, moins solide que l'ancienne, cette nouvelle construction est maintenant délabrée et abandonnée, les baignoires étant trouées et renversées. Si bien que, sur 36 cabines, 11 seulement sont en service. La station avait été même complètement abandonnée il y a quelques années, à la suite de la fermeture temporaire de la gare de *Caldanicia*.

Aux portes d'Ajaccio, la plus belle station climatique de la Méditerranée, *Caldanicia*, avec une installation plus confortable, pourrait attirer une clientèle de choix qui ferait là, sous la surveillance d'un praticien de la ville, une excellente cure thermale.

Les eaux de *Caldanicia* possèdent, en effet, des propriétés qui permettent de traiter de nombreuses maladies : affections des voies respiratoires supérieures (rhinites, laryngites, angines chroniques, bronchites, végétations adénoïdes), rhumatismes légers, dermatoses (eczéma chronique), anémie. Elles sont également recommandées dans certaines affections de l'appareil urinaire et génital.

Elles sont contre-indiquées dans la tuberculose avec hémoptysies et dans les affections cardiaques.

L'eau sulfureuse de Caldaniccia est employée en bains et en boisson. Agréable à boire, elle excite et facilite la digestion. Elle a aussi une forte action diurétique.

Les boues sont également très utilisées en applications sur les furoncles et dans les maladies de peau.

Étude physico-chimique

Seule, avait été analysée jusqu'ici la source sulfurée sodique chaude qui alimente l'établissement thermal. Mais comme beaucoup de malades préfèrent boire l'eau moins chaude qui sourd à une centaine de mètres des bains, côté nord-ouest, j'ai pensé qu'il n'était pas inutile d'analyser également l'eau de cette petite fontaine. Sa température est de 26° C et son débit de 5.400 litres en 24 heures. Au point de vue caractères organoleptiques, aucune différence entre les deux sources : limpides, incolores, très onctueuses au toucher et d'un goût légèrement amer et salé. Leur réaction est alcaline au tournesol.

La source de l'établissement thermal a un débit de 20.000 litres environ en 24 heures. J'ai trouvé que sa température en août était de 36° C. Sa composition chimique rappelle celle des Eaux-Bonnes (Basses-Pyrénées).

En 1909, M^r GENTIL, pharmacien de 1^{re} classe, analysant l'eau à la source, donne les résultats suivants :

Eau	1 litre
Monosulfure de sodium	0,009
Hyposulfite de sodium	0,002
Sulfate de soude	0,043
Sulfate de chaux	0,083
Chlorure de sodium	0,210
Carbonate de soude	0,071
Carbonate de chaux	0,012
Silicate de soude et de magnésie	0,024
Silice en excès	0,073
Glairine et matières organiques	0,004
Poids du résidu	0,551

Résultats de nos Mesures

A. — SUR L'EAU SULFUREUSE THERMALE (TEMPÉRATURE 36° C) ALIMENTANT L'ÉTABLISSEMENT DE BAINS DE CALDANICCIA

1° MESURES PHYSIQUES

Nature de l'eau étudiée	Mesures de conductivité (en mhos-cm-cm ² à 18° C.)					pH
	$\gamma_1 \times 10^4$	$\gamma_{0,1} \times 10^5$	$\frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1} \times 10$	$\gamma_{0,01} \times 10^6$	$\frac{\gamma_{0,01}}{\gamma_1} \times 10^2$	
a) Mesures effectuées à la source						
Naturelle	7,85	8,3	1,057	8,74	1,113	9
Permanente ..	7,99	8,42	1,054	8,65	1,082	9
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation						
Naturelle	7,66	7,86	1,026	8,04	1,049	8,7

NOTA. — γ_1 = Conductivité de l'eau non diluée.

$\gamma_{0,1}$ = Conductivité de l'eau diluée au dixième.

$\gamma_{0,01}$ = Conductivité de l'eau diluée au centième.

Les conductivités indiquées pour les dilutions sont les conductivités corrigées de la conductivité propre de l'eau de dilution, qui était égale à 10^{-6} .

2° MESURES CHIMIQUES

Nature de l'eau étudiée	Indice de sulfuration			Alcalinité en cm ³ de SO ₄ H ₂ N/10	Degré hydroti- métrique	Chlorures en mg de de ClNa	Acide car- bon. total en mg de CO ₂
	(1)	(2)	(3)				
a) Mesures effectuées à la source							
Naturelle ...	2,55	3,2	10	9,40	4	174,03	23,3
Permanente .	2,15	2,73	8,38	9,40	4,2	—	—
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation							
Naturelle ...	2	2,54	7,80	8,60	4	Ext. sec à 180° en g	
Permanente .	1,7	2,16	6,63	8,70	4	0,540	
						—	

NOTA. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Résultats exprimés en cm³ d'iode N/10 absorbés.

(2) Résultats exprimés en degrés sulfhydrométriques Dupasquier.

(3) Résultats exprimés en mg de monosulfure de sodium SN_a₂.

Résultats de nos Mesures

B. — SUR L'EAU SULFUREUSE (TEMPÉRATURE 26° C) DE LA PETITE FONTAINE DE CALDANICCIA

1° MESURES PHYSIQUES

Nature de l'eau étudiée	Mesures de conductivité (en mhos-cm-cm ² à 18° C.)					pH
	$\gamma_1 \times 10^4$	$\gamma_{0,1} \times 10^5$	$\frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1} \times 10$	$\gamma_{0,01} \times 10^6$	$\frac{\gamma_{0,01}}{\gamma_1} \times 10^2$	
a) Mesures effectuées à la source						
Naturelle	7,83	8,4	1,072	9,18	1,160	9
Permanente ..	7,99	8,42	1,054	8,63	1,080	9
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation						
Naturelle	7,71	8,17	1,050	7,70	0,998	8,6

NOTA. — γ_1 = Conductivité de l'eau non diluée.

$\gamma_{0,1}$ = Conductivité de l'eau diluée au dixième.

$\gamma_{0,01}$ = Conductivité de l'eau diluée au centième.

Les conductivités indiquées pour les dilutions sont les conductivités corrigées de la conductivité propre de l'eau de dilution, qui était égale à 10^{-6} .

2° MESURES CHIMIQUES

Nature de l'eau étudiée	Indice de sulfuration			Alcalinité en cm ³ de SO ₄ H ₂ N/10	Degré hydrotimétrique	Chlorures en mg de Cl Na	Acide carbon. total en mg de CO ₂
	(1)	(2)	(3)				
a) Mesures effectuées à la source							
Naturelle ...	2,55	3,2	10	8,75	4	212,06	35,1
Permanente .	2	2,54	7,80	8,75	4,3	—	—
b) Mesures effectuées au laboratoire après deux mois de conservation							
Naturelle ...	1,9	2,4	7,41	8,50	4	Ext. sec à 180° en g	
Permanente .	1,4	1,78	5,46	8,40	4,2	0,550	
						—	

NOTA. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Résultats exprimés en cm³ d'iode N/10 absorbés.

(2) Résultats exprimés en degrés sulphydrométriques Dupasquier.

(3) Résultats exprimés en mg de monosulfure de sodium SNa_2 .

Conclusion

1° Au cours de notre voyage d'étude aux stations de Baracci, Guitera et Caldaniccia, nous avons eu l'occasion de constater la richesse et l'efficacité de ces eaux sulfurées sodiques thermales. Nous avons surtout étudié ces sources au point de vue physico-chimique. A cet effet, nous avons déterminé pour chacune d'elles : la conductivité électrique de l'eau et celle de ses dilutions par l'eau pure ; le pH ; le degré sulfhydrométrique ; l'alcalinité.

Ces mesures ont été effectuées au griffon, sur l'eau puisée à des moments différents, au cours de deux journées consécutives, sans que la moindre différence ait été constatée ; puis au laboratoire.

La conductivité électrique des eaux de Caldaniccia est supérieure à celles des eaux de Baracci et de Guitera. Mais les conductivités se classent comme les minéralisations totales correspondantes des eaux considérées. La plus petite minéralisation totale (Caldaniccia) n'étant que de 0,540 g par litre, tous les sels de ces eaux sulfureuses sont fortement ionisés, ainsi que l'indiquent les rapports de la conductivité électrique des eaux diluées par l'eau pure à la conductivité de l'eau naturelle :

$$\left(\text{rapports } \frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1}, \quad \frac{\gamma_{0,01}}{\gamma_1} \right)$$

Mais, plus grande encore est l'ionisation de l'eau permanente : ses dilutions par l'eau pure mettent en évidence l'augmentation de dissociation obtenue par ébullition de l'eau naturelle.

L'ébullition n'a, au contraire, qu'une action nulle ou presque sur le pH, sur l'alcalinité. La sulfuration est beaucoup moins diminuée par l'ébullition que dans le cas des eaux sulfurées calciques où les composés sulfurés se transforment facilement à l'air en SH_2 .

Du reste, les eaux sulfurées sodiques étudiées ne dégagent à la source aucune odeur d'hydrogène sulfuré.

Les mesures de l'indice de sulfuration montrent, si on se rapporte aux résultats d'analyses antérieures, une certaine constance.

Cet indice de sulfuration est faible, comparativement à celui de certaines sources pyrénéennes ; et cependant, les eaux sulfureuses corses n'en sont pas moins très actives.

Comme il a été prouvé que certains traitements par ingestion d'eaux sulfureuses transportées en bouteilles fermées et complètement remplies, étaient efficaces, la question se posait de savoir si les eaux conservées dans certaines conditions gardaient leurs propriétés physico-chimiques.

Des recherches que nous venons d'exposer, il résulte que les eaux sulfurées sodiques de Baracci, Guitera et Caldaniccia ont, après deux mois de conservation à l'abri de l'air, gardé à peu près intactes la plupart de leurs propriétés physico-chimiques.

Nous allons étudier maintenant la conservation en bouteille des eaux sulfureuses et particulièrement leur évolution au contact de l'air.

TROISIEME PARTIE

Conservation en bouteille des eaux sulfureuses Leur évolution au contact de l'air

I. — UTILISATION DES MESURES EFFECTUEES

Pour apprécier l'évolution avec le temps de l'eau sulfureuse, nous avons défini arbitrairement l'état de cette dernière par son indice de sulfuration (1), son alcalinité et son pH ; la conductivité électrique fournit dans nos expériences une donnée supplémentaire facultative, mais fréquemment utilisée. L'étude proprement dite de l'eau sulfureuse mise en bouteilles totalement remplies, consiste donc à déterminer l'indice de sulfuration, l'alcalinité et le pH de l'eau sulfureuse au griffon, à faire la même analyse sur l'eau embouteillée depuis deux mois, puis une troisième, quatrième analyse, etc., sur la même eau conservée pendant 24, 48 heures, etc.). Donc âgée de deux mois et 24 heures, deux mois et 48 heures, etc.), dans la bouteille partiellement remplie et dans laquelle le rapport de volume d'air au volume d'eau sulfureuse restant devient de plus en plus grand.

La comparaison pour une eau sulfureuse déterminée de ses états successifs E_1 , E_2 , E_3 , etc., dans les conditions précisées plus haut, fournira une sorte de repérage de l'évolution de cette eau.

(1) Par la suite nous exprimons :

L'indice de sulfuration en cm^3 d'iode N/10 absorbés par 1000 cm^3 d'eau sulfureuse ;

L'alcalinité en cm^3 d'acide sulfurique N/10 pour 1.000 cm^3 d'eau sulfureuse ;

La conductivité électrique en mho-cm-cm² à 18° C.

II. — EAU SULFUREE SODIQUE HYPERTHERMALE DE BARACCI

Dans nos expériences, nous avons trouvé, pour cette source, les chiffres ci-après qui renseignent sur son évolution :

	Indice de sulfuration	Alcalinité	pH	Conductivité électrique
Au griffon	4,10	11,75	9,5	4,21 10^{-4}
Après deux mois	4,10	11,5	9,6	4,03 10^{-4}
Après deux mois 48 h.	3,2	11,5	9,8	4,38 10^{-4}
Après deux mois 72 h.	0,8	11	8	4,38 10^{-4}

Ainsi, lorsqu'elle est conservée en bouteilles complètement remplies et bouchées hermétiquement, l'eau sulfureuse de Baracci garde presque intacts, pendant deux mois, son indice de sulfuration, son alcalinité, son pH ; sa conductivité électrique ne subit qu'une faible variation.

III. — SOURCE SULFUREE SODIQUE DE GUITERA

Voici les résultats de nos expériences :

	Indice de sulfuration	Alcalinité	pH	Conductivité électrique
Au griffon	5,45	14,5	9,8	2,77 10^{-4}
Après deux mois	5,40	12,6	9,8	2,31 10^{-4}
Après deux mois 48 h.	2,40	12,6	9,8	2,31 10^{-4}
Après deux mois 72 h.	1,00	12,6	9,8	2,31 10^{-4}

Comme pour l'eau de Baracci, les propriétés physico-chimiques sont restées presque inchangées au bout de deux mois d'embouteillage ; mais pour l'eau sulfureuse de Guitera, l'évolution, ou du moins la diminution de l'indice de sulfuration, est plus rapide que pour l'eau de Baracci à partir du moment où la bouteille qui contenait l'eau conservée est maintenue ouverte et en partie vidée.

IV. — SOURCE SULFUREE SODIQUE DE CALDANICCIA

Nos mesures nous ont fourni les résultats suivants :

	Indice de sulfuration	Alcalinité	pH	Conductivité électrique
Au griffon	2,55	9,40	9	7,85 10 ⁻⁴
Après deux mois	2,00	9,60	8,8	7,30 10 ⁻⁴
Après deux mois 48 h.	1,30	8,60	8,8	7,49 10 ⁻⁴
Après deux mois 72 h.	0,50	8,60	8,8	7,49 10 ⁻⁴

La conservation de cette eau assez pauvre en produits sulfurés a été un peu moins bonne que pour les eaux précédentes, puisque nous trouvons ici une diminution de 24 % de l'indice de sulfuration au bout de deux mois d'embouteillage et une variation de même sens, mais un peu moins forte, pour l'alcalinité, le pH et la conductivité électrique.

V. — COMPARAISON DE LA CONSERVATION DES EAUX SULFUREES SODIQUES CORSES

A LA CONSERVATION D'AUTRES EAUX SULFUREUSES

Une eau sulfurée sodique forte paraît donc mieux supporter l'embouteillage qu'une eau sulfurée sodique faible.

J. PETIT [48], dans sa thèse élaborée en 1937 dans le laboratoire d'hydrologie, a signalé également ce fait au sujet des eaux sulfurées sodiques pyrénéennes : après un séjour de quatre mois en flacons entièrement pleins et bouchés, les eaux de Luchon et de Labassère ont peu évolué (la sulfuration a baissé de 18 cm³ d'iode N/10 à 17,5 pour la source Bayen, à Luchon et de 12,05 à 11,6 pour les eaux de Labassère). Au contraire, on constate pour les eaux sulfureuses de Cauterets, moins riches que les précédentes en composés sulfurés, une forte diminution de la sulfuration après quatre mois d'embouteillage (0,45 cm³ d'iode N/10 pour la source Rocher, au lieu de 2,4 cm³ au griffon).

Pour toutes ces eaux sulfureuses pyrénéennes, comme pour les eaux sulfureuses corses, l'évolution au contact de l'air est beaucoup plus rapide.

Nous avons vérifié, au cours de nos expériences, que l'eau sulfureuse transportée en bouteilles bouchées hermétiquement mais non complètement remplies, subit une importante diminution de la sulfuration ; et cette perte de sa sulfuration est d'autant plus grande que le rapport du volume d'air au volume d'eau sulfureuse contenu dans la bouteille est plus grand.

Au point de vue conductivité électrique, les eaux sulfureuses corses offrent un autre point commun avec celles des Pyrénées : peu minéralisées, leur ionisation est presque totale et leur conductivité est faible. La conductivité maximum observée par J. PETIT est celle des eaux de Labassère avec $6,51 \cdot 10^{-4}$; et la conductivité maximum que nous avons notée est celle des eaux de Caldaniccia, avec $7,85 \cdot 10^{-4}$.

Il n'en est pas de même si l'on considère l'eau sulfurée sodique de Challes, en Savoie. Sa conductivité, mesurée en 1936 par le Docteur OBERLÉ [50], est de $3,08 \cdot 10^{-3}$ et son ionisation n'est pas totale, comme le montrent les rapports :

$$\frac{\gamma_{0,1}}{\gamma_1} = 1,12 \quad \text{et} \quad \frac{\gamma'_{0,01}}{\gamma_1} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Des échantillons conservés pendant dix-huit mois présentent entre eux, au bout de ce temps, des différences profondes suivant qu'ils ont été conservés en flacons entièrement pleins et bouchés, ou bien en flacons à moitié pleins. Pour les premiers, l'eau est jaune, limpide, à forte odeur d'hydrogène sulfuré et se trouble au contact de l'air ; c'est une eau en voie d'évolution. Au contraire, l'eau des autres échantillons est à odeur nulle ; le soufre des produits sulfurés a en partie précipité et le reste a été oxydé en sulfates ; c'est là une eau « morte », complètement dégénérée.

Ainsi, même pour une eau à sulfuration très forte, la plus sulfurée des eaux minérales françaises (0,513 g de SNa_2 par litre, ce qui correspond à 150 cm³ d'iode N/10 absorbés), si le flacon qui la renferme n'est pas entièrement plein, l'air en présence suffit pour altérer et même détruire complètement les principes sulfurés.

Des conclusions analogues ont été obtenues sur l'eau sulfurée calcique de Camoins-les-Bains. La proximité de cette station, située à 10 kilomètres à peine du laboratoire d'Hydrologie de la Faculté, permet une étude suivie et variée de l'eau des Camoins, fréquentée depuis longtemps par les malades de la région, qui l'appellent « l'aigo dou bouen Diou ».

La source des Camoins jaillit, à quelques dizaines de mètres de profondeur, du calcaire qui forme le dernier revêtement de la chaîne de Garlaban. Elle est vraisemblablement due aux eaux d'infiltration qui, traversant les couches de gypse intercalées dans la masse calcaire, se chargent en sulfate de chaux. Une grande partie de ce sel (1,90 g par litre) reste en solution et donne à l'eau une conductivité électrique élevée ($\gamma = 1,97 \cdot 10^{-3}$) ; l'autre partie, par passage sur des terrains réducteurs, est transformée en sulfure de calcium, lequel est changé à son tour en hydrogène sulfuré par action du gaz carbonique de l'air.

La source des Camoins a une température de 16 degrés centigrades et son débit est de 350 mètres cubes environ par jour. Celui-ci ne varie ni lors des fortes sécheresses, ni à la suite des pluies ; on a cependant constaté des crues régulières au début du printemps et de l'automne.

J. PETIT [48] a étudié l'évolution spontanée et l'évolution provoquée de l'eau des Camoins.

Cette eau mise en bonbonne avec un espace d'air dont le volume atteint le vingtième du volume de l'eau minérale, perd totalement sa sulfuration au bout de quarante-huit heures. L'évolution spontanée est donc très rapide, plus encore que celle des eaux sulfureuses sodiques étudiées. C'est que le principe sulfuré de l'eau des Camoins est presque uniquement de l'hydrogène sulfuré en solution, alors que dans les eaux sulfurées sodiques, l'hydrogène sulfuré est surtout combiné sous forme de sulfure de sodium plus stable.

Cependant, l'eau des Camoins transportée en bouteilles complètement remplies et bien fermées, conserve presque intactes pendant deux mois les propriétés physiques et chimiques qu'elle avait au moment où l'eau était puisée au griffon.

De l'étude de J. PETIT sur l'évolution provoquée de l'eau des Camoins, il se dégage les faits suivants :

— La lumière semble négligeable dans l'évolution de l'eau sulfureuse ;

— Jusqu'à 70 degrés, l'action de la *température* sur l'eau enfermée, non au contact avec l'air, paraît nulle ; alors que l'ébullition pendant 20 minutes entraîne la disparition de 80 % de la sulfuration.

— *L'agitation* mécanique entraîne la disparition rapide de la sulfuration.

Conclusion

De cette étude sur l'évolution et la conservation des eaux sulfureuses sodiques ou calciques, il résulte que le vieillissement de l'eau minérale a peu d'influence sur l'évolution rapide de l'eau au contact de l'air.

Pour conserver ces eaux, il faut les puiser au griffon sans agitation, en flacons parfaitement pleins et à fermeture étanche.

Est-il possible de mettre en évidence l'évolution d'une eau sulfureuse pendant des intervalles de temps beaucoup plus courts que ceux qui ont été utilisés dans les recherches ci-dessus mentionnées ?

Il semble bien, d'après les chiffres obtenus pour la sulfuration totale des eaux étudiées, qu'il faut disposer d'une méthode d'analyse sensible et rapide. C'est pourquoi nous avons pensé à adapter à nos recherches la méthode colorimétrique de dosage des sulfures par la réaction de Caro, ce qui fait l'objet de la quatrième partie de notre travail.

QUATRIEME PARTIE

Dosage colorimétrique de l'acide sulfhydrique et des sulfures dans les eaux sulfureuses par application de la Réaction de Caro

I. — HISTORIQUE

La réaction de Caro consiste dans la formation de bleu de méthylène par action du sulfate de diméthylparaphénylènediamine et du perchlorure de fer sur la solution chlorhydrique renfermant le sulfure.

Cette réaction est particulièrement caractéristique de l'acide sulfhydrique libre ou combiné ; elle est extrêmement sensible, beaucoup plus que celle employant les sels de plomb.

En 1863, EMIL FISCHER [29], reprenant les recherches de H. CARO, qui avait obtenu le bleu de méthylène à partir de la diméthylparaphénylènediamine, affirme que la réaction de Caro est un moyen infaillible pour déceler de très petites quantités de gaz sulfhydrique en solution. Ainsi, en traitant un litre d'une solution sulfureuse (qui renferme à peine 90 μg (1) d'acide sulfhydrique) par 20 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, 5 mg de sulfate de diméthylparaphénylènediamine et 11 gouttes d'une solution diluée de perchlorure de fer, il voit se former au bout de quelques minutes une belle coloration bleue qui atteint son intensité maximum une demi-heure après et qui, dit-il, la conserve des jours entiers. Il a pu déceler jusqu'à 18,2 μg d'hydrogène sulfuré dans un litre d'eau.

(1) Un μg = 10^{-6} gramme.

En 1914, W. MERKLEBURG et F. ROSENKRANZER [30] appliquent la réaction de Caro à la détermination colorimétrique de faibles quantités de sulfures en solution aqueuse et font une étude assez complète des conditions d'application de ce dosage.

Voici la technique suivie par W. Mecklenburg et F. Rosenkränzer :

Ils constituent d'abord une gamme de solutions sulfureuses étalons auxquelles ils appliquent la réaction et ils comparent la coloration fournie par une solution inconnue aux colorations des termes de la gamme étalon.

a) Pour obtenir ces différentes colorations, ils emploient les réactifs suivants :

Acide chlorhydrique concentré, de densité 1,19.

Sulfate de diméthylparaphénylènediamine qui, à cause de sa mauvaise conservation en solution, est exactement pesé en quantité juste nécessaire pour chaque dosage.

Solution décimormale de perchlorure de fer : 27 grammes de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallisé pur pour analyse sont dissous dans 500 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré ; puis on porte à 1000 cm^3 avec de l'eau distillée.

b) Les termes de la gamme étalon de solutions sulfureuses ont une teneur en soufre allant de 10 à $3000 \mu\text{g}$ par litre ; chaque solution étalon étant préparée de la manière suivante :

On introduit dans un erlenmeyer une quantité déterminée d'une solution-mère d'hydrogène sulfuré ou de sulfure dont la teneur en soufre a été déterminée par iodométrie. Rapidement, on dilue jusqu'à 490 cm^3 , on ajoute 10 cm^3 environ d'acide chlorhydrique, 50 milligrammes de sulfate de diméthylparaphénylènediamine et 2 cm^3 de la solution de perchlorure de fer. On bouche aussitôt et on agite.

Le même mode opératoire doit être scrupuleusement suivi pour les solutions sulfureuses de titre inconnu.

La mesure colorimétrique est effectuée quelques heures après.

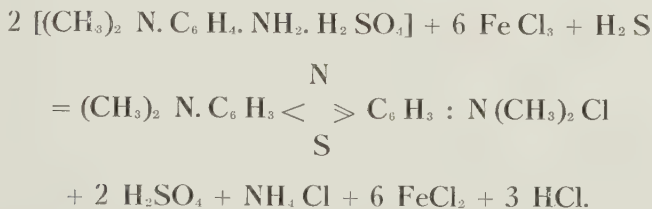
c) Pour une même teneur en soufre, une solution sulfureuse donne une coloration d'autant plus forte que la température est plus élevée. Les auteurs recommandent par suite de maintenir, pendant toute la durée des expériences, la température constante à 2 degrés près environ.

d) Les auteurs ont insisté particulièrement sur l'importance des autres facteurs de la réaction : la concentration en sulfure des solutions à doser, la concentration des divers réactifs.

Mais il semble que du point de vue colorimétrique même ils n'aient pas fait une analyse approfondie de la réaction de Caro. D'ailleurs, ils indiquent eux-mêmes que la couleur bleue produite dans certaines expériences diffère de la couleur des solutions ordinaires de bleu de méthylène et que cette coloration ne pourrait être définie objectivement que par une recherche spectrophotométrique qu'ils avouent n'avoir pas faite.

Il faut ajouter cependant, comme l'a montré LORANT [31] qui a utilisé aussi la réaction de Caro au dosage des composés sulfurés (notamment sulfates réduits en sulfures), que déjà en 1885, A. BERNTHSEN avait signalé qu'au cours de la réaction de Caro il se formait en même temps une coloration rouge (methylrot des Allemands). C'est pourquoi nous devons rappeler ici très brièvement les travaux de MECKLENBURG et ROSENKRANZER et ceux de LORANT.

W. MECKLENBURG et F. ROSENKRANZER traduisaient l'action du sulfate de diméthylparaphénylènediamine sur l'acide sullhydrique par la réaction :



En réalité, les faits sont plus complexes que ne l'exprime cette simple équation. D'après BERNTHSEN, déjà cité, il y a d'abord formation d'une coloration transitoire (rouge de Wurster), puis celle d'un colorant vert qui se transforme lui-même en bleu de méthylène. Mais il y a également formation d'un colorant rouge (methylrot des Allemands) qui est stable ; et finalement, le liquide qui a été le siège de ces réactions complexes renferme un mélange en proportions invariables de bleu de méthylène et de colorant rouge.

Ces faits expliquent la coloration soi-disant anormale signalée par W. MECKLENBURG et le fait qu'on ne peut prendre comme solutions étalons de simples solutions de bleu de méthylène ; car la coloration bleue de la réaction de Caro est due à l'action combi-

née sur la lumière d'un colorant bleu et d'un colorant rouge. Mais puisque le rapport des masses de ces deux colorants est invariable, on conçoit qu'un dosage colorimétrique correct des sulfures et de l'hydrogène sulfuré soit possible à l'aide de la réaction de Caro ; et LORANT constitue ses étalons colorimétriques à l'aide de solutions contenant en proportions convenables le colorant rouge (methylrot) et du bleu de méthylène.

On conçoit facilement, d'autre part, que la succession des réactions complexes que nous avons évoquées ne soit régulière que si toutes les conditions expérimentales (concentration des solutions à doser, concentration des réactifs, température, temps) sont rigoureusement observées. Et on comprend encore mieux l'intérêt de la recherche spectrophotométrique de la réaction de Caro, que nous avons faite pour préciser, au moins du point de vue colorimétrique, les caractères de ce dosage et pour l'adapter spécialement à l'étude des eaux minérales sulfureuses.

Cependant, il est bon de rappeler que, par de simples déterminations colorimétriques W. MECKLENBURG et F. ROSENKRANZER avaient déjà fourni les résultats suivants :

a) Les solutions sulfureuses transformées en bleu de méthylène se sont montrées très stables, même quatre mois après leur préparation.

b) Pour la même concentration en sulfure, on obtient des colorations identiques.

c) En comparant deux solutions sulfureuses de concentrations peu différentes, on obtient des intensités de coloration bleue proportionnelles à ces concentrations.

d) Enfin, ces auteurs disent avoir obtenu entre les résultats donnés par la mesure colorimétrique et la vraie teneur en hydrogène sulfuré, des différences ne dépassant généralement pas 2 %. Pour les solutions très diluées, à moins de 50 μ g d'hydrogène sulfuré par litre, ils ont trouvé des erreurs relatives plus grandes.

II. — RECHERCHES PERSONNELLES

Voici maintenant l'exposé de nos recherches personnelles pour lesquelles nous avons adopté le plan suivant :

A. — Techniques utilisées.

B. — Résultats obtenus :

1. — Étude de la réaction de Caro.

2. — Application aux eaux sulfureuses.

A. — Techniques utilisées

Il faut d'abord réaliser les solutions étalons de sulfure ; leur appliquer la réaction de Caro dans des conditions bien déterminées et mesurer ensuite la coloration de ces étalons. Dans un deuxième temps, on applique la réaction de Caro à la solution sulfureuse à doser et on mesure la coloration ainsi obtenue à l'aide du photomètre de Pulfrich. On peut déduire de cette dernière opération la teneur en soufre de la solution sulfureuse inconnue.

1. — RÉALISATION DES SOLUTIONS ÉTALONS DE SULFURE.

Les solutions étalons de sulfure ont été préparées avec un soin particulier en dissolvant dans une quantité déterminée d'eau distillée (1) une masse de sulfure de sodium cristallisé (Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$) Rhône-Poulenc pour analyse. On sait que le produit ne peut être livré rigoureusement pur. Nous avons donc dû déterminer le titre exact de nos solutions de sulfure par un dosage iodométrique, en employant le mode opératoire suivant :

On titre d'abord des solutions centinormales d'iode et d'hypo-sulfite de soude ; on se sert ensuite de ces deux solutions pour doser la solution de sulfure par dosage iodométrique en retour.

La solution d'hypo-sulfite N/100, préparée extemporanément à partir d'une solution N/10 stabilisée d'hypo-sulfite, est titrée par

(1) Pour nos premières expériences, nous n'utilisions que de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air. Nous avons vérifié par la suite que cette précaution était superflue.

une solution N/100 de bichromate, préparée elle-même extemporanément à partir d'une solution étalon N/10 de bichromate de potassium.

a) *Titration de la solution d'hyposulfite N/100.* — Dans un erlenmeyer bouchant à l'émeri, on met environ 1 gramme d'iodure de potassium pur, 5 cm³ d'eau distillée, 1 cm³ de bichromate N/100. On bouche, on agite et on laisse reposer 3 minutes. On étend à 120 cm³ et on verse au moyen d'une burette (étalon Baudin) l'hyposulfite N/100 à titrer. Vers la fin du dosage, on ajoute 1 cm³ d'empois d'amidon. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration.

b) *Titration de la solution d'iode N/100.* — On verse dans un erlenmeyer 10 cm³ d'iode N/100, 2 cm³ d'acide sulfurique environ normal, 120 cm³ d'eau distillée, puis on verse l'hyposulfite. Vers la fin du dosage, on ajoute 1 cm³ de la solution d'empois, qui bleuit et se décolore à la fin de la réaction.

c) *Titration de la solution de sulfure de sodium.* — Dans un erlenmeyer, on verse 10 cm³ d'iode N/100, 2 cm³ d'acide sulfurique environ normal, puis un volume déterminé de la solution sulfureuse (généralement 20 cm³) ; enfin, on porte aussitôt au même volume que dans le dosage de l'iode. Le titrage est fait à l'aide de l'hyposulfite N/100 en présence d'empois ajouté vers la fin du dosage.

Voici les *résultats* de quelques analyses relatives à la confection des solutions étalons de sulfure :

Titration des solutions d'hyposulfite N/100 et d'iode N/100

Numéro de l'expérience	Nombre de cm ³ d'hyposulfite N/100 versés dans :	
	10 cm ³ de bichromate N/100	10 cm ³ d'iode N/100
1	10,22	9,80
	10,22	9,80
	10,20	9,80
2	10,22	9,90
	10,20	9,88
	10,20	9,88
	10,22	9,90
3	10,22	9,80
	10,20	9,80

Dosage des solutions de sulfure

Le tableau ci-dessous indique la précision obtenue pour les solutions étalons :

Numéro de la solution de sulfure étudiée	Nombre de cm ³ d'hyposulfite N/100 versés dans :		Soufre renfermé dans les 20 cm ³ de la solution de sulfure dosée (exprimé en µg)
	10 cm ³ d'iode N/100	10 cm ³ d'iode N/100 additionnés de 20 cm ³ de la solution de sulfure	
1	9,80	5,38	692
	9,80	5,40	689
	9,80	5,40	690
2	9,90	5,28	724
	9,88	5,28	721
	9,90	5,30	721
	9,90	5,28	724
3	9,80	7,80	313
	9,80	7,80	313

D'après ces résultats, nous voyons que l'erreur relative ne dépasse pas 1/200.

2. — APPLICATION PROPREMENT DITE DE LA RÉACTION DE CARO OU PRÉPARATION DES SOLUTIONS DE BLEU (1).

a) *Réactifs employés.* — Acide chlorhydrique concentré Rhône-Poulenc, de densité 1,19. Sulfate de diméthylparaphénylène-diamine Merck ou Rhône-Poulenc (2). Solution décimale de perchlorure de fer, ainsi préparée :

15,4 g de la solution de densité 1,26 ont été versés dans un ballon jaugé de 250 cm³. Nous avons ajouté 125 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis porté à 250 cm³ environ avec de l'eau distillée.

b) *Mode opératoire.* — Sur une balance Roberval sensible à 2 dg environ, nous faisons la tare d'un flacon de 500 cm³ ; nous y

(1) Nous appellerons par la suite « solutions de bleu » ou simplement « bleu » la solution de sulfure ou l'eau sulfureuse transformées en bleu de méthylène par la réaction de Caro.

(2) Les produits Merck et Rhône-Poulenc se sont montrés équivalents.

introduisons la prise d'essai de solution sulfureuse prélevée au moyen d'une pipette étalonnée et nous portons à 470 grammes au moyen d'eau distillée. Aussitôt, nous ajoutons 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ; puis, après agitation, nous introduisons un petit tube dans lequel nous avons pesé à l'avance 50 mg de sulfate de diméthylparaphénylènediamine ; et enfin, après nouvelle agitation, 2 cm³ de la solution de perchlorure de fer. L'addition de ces réactifs porte à 484 grammes le poids total de solution. Dans la liqueur ainsi préparée, on voit alors se développer une coloration rose-violacée ; mais celle-ci (due au rouge de Wurster) fugace, laisse place, dans un temps pouvant varier de 30 secondes à quelques minutes, à la belle teinte bleue du bleu de méthylène. Cette coloration apparaît d'autant plus vite que la concentration de la solution sulfureuse est plus grande, et l'intensité qu'elle atteint varie avec cette concentration.

Afin de pouvoir contrôler jusqu'à quel point la réaction de Caro est fidèle, nous indiquons que, dans les conditions où nous avons opéré, l'erreur relative commise dans la prise de liqueur sulfureuse ne dépasse pas 1/200 (pipettes étalonnées), erreur relative à laquelle s'ajoute celle figurant dans le tableau ci-dessus et concernant la teneur en soufre de la solution sulfureuse étalon. Cette dernière erreur est inférieure à 1/200. Au total, la teneur en soufre de la solution dont on doit mesurer la couleur est définie à 1/100 près.

Étant donnée la précision connue des opérations courantes de la colorimétrie, il semble que nos solutions étalons sont définies avec une précision suffisante.

Voyons maintenant le détail des opérations colorimétriques qui vont nous permettre de confirmer cette opinion et en même temps de faire une étude complémentaire de la fidélité de la réaction de Caro, affirmée par certains auteurs et qui est à la base de nos dosages de sulfures.

3. — ÉTUDE COLORIMÉTRIQUE DE LA RÉACTION DE CARO.

Nous nous sommes servis du *colorimètre de Pulfrich*, dont nous rappelons brièvement les caractéristiques essentielles :

a) *Description*. — Le colorimètre de Pulfrich comporte une lampe spéciale et un photomètre.

Au moyen de deux miroirs et de deux lentilles, la lampe donne deux faisceaux de lumière parallèles et de même direction et dont les axes sont distants de 70 mm ; faisceaux lumineux qui, tombant sur deux disques translucides identiques, les transforment en deux sources secondaires de brillances sensiblement égales. On peut parfaire cette égalisation en déplaçant l'ensemble verre-lentille par rapport à la source.

La distance des axes des deux disques est de 70 mm et quand le réglage est fait, les axes coïncident avec les axes optiques du colorimètre.

Le colorimètre proprement dit est constitué par une jumelle monoculaire réglée sur l'infini. Les faisceaux lumineux qui entrent dans l'objectif de la jumelle sont juxtaposés à l'aide de deux prismes parallélogrammes et d'un biprisme devant lequel se trouve un diaphragme (limitant les champs d'observation) qui est divisé en deux parties égales par l'arête du biprisme disposée verticalement, les deux axes de la jumelle étant dans un même plan horizontal.

Devant chacun des objectifs est placé un diaphragme carré de surface variable, qui permet de régler la valeur du flux admis dans la lunette correspondante, valeur repérée sur un tambour correspondant. (Pour les mesures d'absorption, les tambours font connaître directement la transparence de l'absorbant ou sa densité optique).

Le système optique est constitué de telle façon que, lorsque l'appareil est réglé, l'image des deux diaphragmes pupilles d'entrée se fait nettement sur la pupille de l'œil placé derrière l'oculaire ; et ces images réelles sont plus petites que la pupille de l'œil. C'est cela qui explique le rôle joué par les diaphragmes et les avantages de ce mode de réduction des flux à mesurer.

Pour pouvoir opérer en lumière sensiblement monochromatique, des filtres lumineux peuvent être placés entre le prisme et l'oculaire au point de convergence des faisceaux fournis par l'objectif.

Finalement, dans le champ de l'oculaire on aperçoit deux plages contiguës de même couleur, séparées par une ligne fine et, à l'aide de tambours qui commandent les diaphragmes, on cherchera à égaliser la brillance de ces plages semi-circulaires.

Quand on y est parvenu, on lit les chiffres correspondants sur les deux tambours. L'appareil ainsi décrit peut évidemment être

employé comme un colorimètre ordinaire, pour comparer des solutions de même couleur, mais dont les colorations n'ont pas la même intensité. Il est utilisé ici comme photomètre.

b) Voici alors, comment se présente la *mesure de l'absorption* d'un liquide :

On éclaire la lampe de l'appareil et on met en place le filtre correspondant à la région spectrale étudiée. A l'aide des deux tambours on diaphragme également les deux faisceaux admis dans l'appareil. Puis on place sur chacun des deux faisceaux lumineux, en avant du diaphragme, deux cuves dont la section est supérieure à la surface maximum du diaphragme et dont l'axe coïncide avec l'un des axes optiques de l'appareil. Ces deux cuves étant pleines d'eau distillée, on égalise les deux plages du photomètre sans toucher aux deux tambours et en déplaçant soit la lampe elle-même, soit les verres diffusants placés en avant de celle-ci.

A ce moment, on remplace dans une des cuves l'eau distillée par la solution de bleu à étudier et il ne reste plus qu'à tourner le tambour correspondant à la cuve pleine d'eau, afin de réaliser l'égalisation des plages, l'autre tambour marquant le zéro. La lecture effectuée sur le premier tambour fournit directement la densité de la solution de bleu ou plutôt son intensité de coloration.

Dans le cas où la lumière utilisée serait parfaitement monochromatique, l'appareil fournirait, par un calcul immédiat, le coefficient d'extinction de la solution.

Le réglage de l'appareil et la mesure de la densité d'une solution sont rapides, de sorte qu'il est possible en peu de temps de tracer une courbe qui donne une idée suffisamment nette de l'absorption lumineuse de la solution en fonction de la longueur d'onde (emploi de neuf filtres spectraux laissant passer une région étroite du spectre, demi-largeur de la bande lumineuse — 200 à 250 U. A. — et dont les longueurs d'onde moyennes sont : 4. 300, 4. 700, 5. 000, 5. 300, 5. 700, 6. 100, 6. 600, 7. 200 et 7. 500 U. A.), pour permettre le choix du filtre qui convient le mieux au dosage colorimétrique que l'on a en vue (maximum du coefficient d'extinction, ordre de grandeur des densités à mesurer avec les cuves dont on dispose, etc.).

B. — Résultats obtenus

1. — ETUDE DE LA REACTION DE CARO

a) COURBE D'ABSORPTION DES SOLUTIONS DE BLEU.

Les solutions de bleu obtenues par le procédé indiqué au chapitre précédent, présentent une absorption très sélective. Voici, à titre d'exemple, les densités optiques d'une solution de bleu obtenue en appliquant la réaction de Caro et correspondant à une solution de sulfure de sodium dans l'eau distillée et dont le titre est 355×10^{-9} .

Longueur d'onde moyenne du filtre (exprimée en U. A.)	Densité optique mesurée sous 30 mm d'épaisseur
4.300	0,073
4.700	0,077
5.000	0,090
5.300	0,117
5.700	0,260
6.100	0,868
6.660	0,882
7.200	0,200
7.500	0,194

L'absorption lumineuse est maximum pour la lumière que laisse passer le filtre dont la longueur d'onde moyenne est 6.660 U. A.

C'est ce filtre que nous avons employé pour toutes nos déterminations photométriques en vue du dosage des sulfures.

Voici, dans le tableau ci-dessous, les chiffres qui nous ont servi à établir la courbe d'étalonnage pour nos dosages colorimétriques. La première colonne de ce tableau contient le numéro d'ordre des solutions analysées ; la deuxième colonne, les valeurs de τ (τ étant le titre en soufre des solutions de bleu, que nous avons exprimé en milliardièmes (1). Dans la troisième colonne figurent les densités optiques mesurées au Pulfrich avec le filtre de longueur d'onde moyenne 6.660 U. A. et sous 30 mm d'épaisseur,

(1) Le nombre τ exprime également la concentration des solutions de bleu en microgrammes (μg) de soufre par litre de solution.

2

à 15° C. La quatrième colonne fait connaître le rapport : $\frac{\delta}{\tau} \times 10^{-6}$
(applicabilité de la loi de Beer). τ

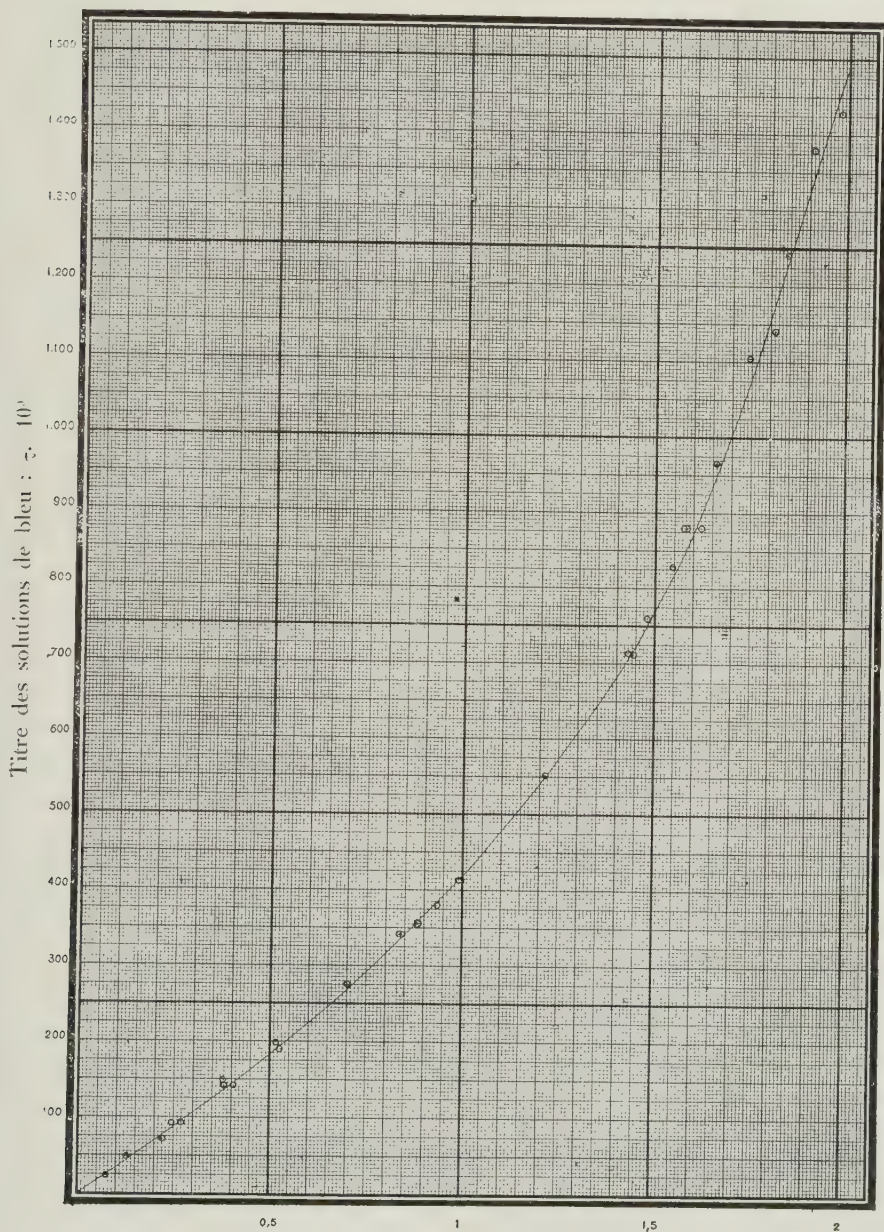
Tableau des densités optiques en fonction du titre en soufre des solutions de bleu

N° d'ordre de la solution de bleu	Titre de la solution de bleu : $\tau \cdot 10^9$	Densité optique p. $\lambda = 6.660$ U. A. sous 30 mm d'épais. à 15° C : δ	$\frac{\delta}{\tau} \cdot 10^{-6}$
1	24,8	0,075	3,02
2	49,5	0,127	2,56
3	71,4	0,221	3,09
4	93,2	0,245	2,63
5	93,2	0,246	2,63
6	94,2	0,270	2,86
7	141,8	0,381	2,69
8	142,7	0,406	2,84
9	149,5	0,378	2,52
10	190,3	0,526	2,76
11	199,0	0,517	2,59
12	275,8	0,701	2,54
13	341,8	0,836	2,44
14	341,8	0,841	2,46
15	355,4	0,882	2,48
16	355,4	0,880	2,48
17	357,3	0,884	2,47
18	357,3	0,887	2,48
19	380,6	0,934	2,45
20	414,6	1,004	2,42
21	414,6	0,990	2,39
22	552,5	1,215	2,20
23	712,7	1,446	2,03
24	714,6	1,430	2,00
25	760,3	1,480	1,95
26	760,3	1,481	1,95
27	828,3	1,547	1,87
28	879,7	1,621	1,84
29	879,7	1,583	1,80
30	879,7	1,578	1,79
31	966,1	1,660	1,72
32	1105,0	1,746	1,58
33	1140,9	1,812	1,59
34	1242,9	1,844	1,48
35	1242,9	1,844	1,48
36	1380,8	1,910	1,38
37	1428,3	1,980	1,39

N. B. — Les dernières décimales sont données à titre d'indication, la précision réelle ne dépassant guère 1/100.

La courbe ci-après représente les résultats consignés dans ce tableau.

COURBE D'ÉTALONNAGE DU PHOTOMÈTRE DE PULFRICH
POUR LE DOSAGE DU SOUFRE DES SOLUTIONS DE SULFURE
PAR APPLICATION DE LA RÉACTION DE CARO



Densités optiques des solutions de bleu, mesurées à 15°,
sous 30 mm et pour $\lambda = 6.660$ U. A.

La considération de notre tableau, comme celle de la courbe représentative, appelle la remarque suivante : la forme de la courbe, ainsi que la dernière colonne du tableau, démontrent que la loi de Beer ne peut s'appliquer dans l'intervalle de titre que nous avons étudié ($24,8 \cdot 10^{-9}$ à $1428 \cdot 10^{-9}$). Les nombres trouvés peuvent être utilisés pour déterminer à quels intervalles de titres la loi de Beer peut être appliquée pour faire des dosages avec une précision donnée (emploi d'un colorimètre ordinaire).

Voici quelques chiffres qui montrent à la fois la précision des mesures optiques et l'approximation correspondante obtenue dans la détermination du titre en soufre pour les différentes régions de la courbe d'étalonnage :

Numéro d'ordre de la solution :	1	8	20	24	29	34
Lectures fournies	0,079	0,405	0,009	1,420	1,575	1,840
par le photomètre de Pulfrich	0,069	0,410	1,000	1,430	1,590	1,840
	0,073	0,405	1,008	1,430	1,570	1,850
	0,078	0,408	1,003	1,440	1,590	1,850
	0,080	0,400	1,000	1,430	1,590	1,840
Moyenne des lectures ou densité optique	0,076	0,406	1,004	1,430	1,583	1,844
Titre en soufre des solutions de bleu						
Mesure colorimétrique	$26 \cdot 10^{-9}$	$145 \cdot 10^{-9}$	$420 \cdot 10^{-9}$	$705 \cdot 10^{-9}$	$855 \cdot 10^{-9}$	$1225 \cdot 10^{-9}$
Mesure iodométrique	$24,8 \cdot 10^{-9}$	$143 \cdot 10^{-9}$	$415 \cdot 10^{-9}$	$715 \cdot 10^{-9}$	$880 \cdot 10^{-9}$	$1243 \cdot 10^{-9}$
Erreur relative	4,7 %	3 %	1,2 %	1,4 %	2,8 %	2,4 %

Ces résultats sont fournis aisément par la courbe d'étalonnage à l'aide de laquelle on peut également se rendre compte de l'ordre

de grandeur des erreurs relatives commises sur le titre en soufre des solutions de bleu. En effet, on a déterminé un nombre suffisamment grand de points par iodométrie et colorimétrie pour qu'on puisse tracer correctement la courbe d'étalonnage (forme régulière de cette courbe) sans utiliser tous ces points. Dans chaque intervalle de titre à considérer, on aura ainsi un certain nombre de points déterminés expérimentalement et qui ne tomberont pas exactement sur la courbe d'étalonnage. Il s'en suivra que pour ces points, on aura, pour la densité optique mesurée effectivement, deux valeurs peu différentes du titre correspondant : l'une, τ_2 , fournie par la courbe d'étalonnage et l'autre, τ_1 , fournie par le point lui-même (situé un peu en dehors de cette courbe).

Le rapport $\frac{1}{2} \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}$ donnera la valeur de l'erreur relative

réellement commise.

Exemple : Soit le point situé en dehors de la courbe et correspondant à la densité optique $\delta = 1,62$. Pour cette densité, la courbe donne $\tau_2 = 895.10^{-9}$. Or, le titre de la solution de bleu (dont la densité optique est $\delta = 1,62$) trouvé iodométriquement est $\tau_1 = 879,7.10^{-9}$. D'où :

$$\frac{1}{2} \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} = 0,0172, \text{ environ } 1,7 \%$$

Mais l'emploi des formules d'erreur peut donner la limite supérieure de l'erreur relative commise dans ce cas, par un procédé graphique un peu moins simple, mais qui s'applique alors à tous les points de la courbe qu'ils aient été déterminés ou non.

En effet, la courbe d'étalonnage représente la fonction :

$$\tau = f(\delta) \quad (1). \quad \text{On a donc :}$$

$$\Delta\tau = f'(\delta) \quad (2).$$

En divisant membre à membre (2) par (1), on a :

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{f'(\lambda)}{f(\lambda)} \cdot \Delta \lambda$$

On a ici graphiquement :

$$f(\lambda) = 895 \text{ pour } \lambda = 1,62.$$

$$f'(\lambda) = \operatorname{tg} \alpha \cdot K$$

$\operatorname{tg} \alpha$ est la tangente à la courbe d'étalonnage au point ayant pour coordonnées $\tau = 895 \cdot 10^{-9}$; $\lambda = 1,62$. On trouve $\operatorname{tg} \alpha = 2,5$. Mais $f'(\lambda) = K \operatorname{tg} \alpha$ (K est un coefficient qui est égal ici à $2 \cdot 10^{-6}$).

$$\text{Par suite : } f'(\lambda) = 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 2 = 5 \cdot 10^{-6}.$$

D'autre part, en considérant l'écart maximum des lectures, $\Delta \lambda$ est égal à 0,01.

Finalement, on trouve :

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{895 \cdot 10^{-9}} \cdot 10^{-2} = 5,5 \text{ \%}.$$

On voit que l'erreur relative trouvée à l'aide de la courbe est, comme il se doit, inférieure à l'erreur maximum déterminée par le calcul graphique et n'en diffère pas considérablement. On a déjà signalé que ce calcul peut s'appliquer même si on ne possède pas de points au voisinage de la courbe. On peut, malgré l'imprécision des déterminations graphiques, utiliser cette méthode pour le calcul des erreurs relatives commises dans le dosage optique des solutions sulfureuses. Nous avons fait ce calcul pour les titres en soufre mentionnés dans le tableau suivant.

Nous indiquons dans ce tableau le titre en soufre (τ) des solutions de bleu, le titre en soufre (x) des solutions sulfureuses étudiées, ainsi que leur concentration en soufre (exprimée en milligrammes par litre) :

N° d'ordre de la solution	Titre en soufre de la solution de bleu τ	Titre en soufre de la solution de sulfure 484 $x = \frac{484}{d \cdot v} \cdot \tau$	Concentra- tion de la solution sulfureuse (en mg de soufre par litre)	Erreur maximum déterminée par le calcul graphique	Erreur réelle déterminée sur la courbe d'étalonnage
1	93,2 . 10 ⁻⁹	3 . 10 ⁻⁵	3	16 %	7,7 %
2	199 . 10 ⁻⁹	3 . 10 ⁻⁵	3	8,7 %	4,6 %
3	380,6 . 10 ⁻⁹	23 . 10 ⁻⁵	23	5 %	1,2 %
4	879,7 . 10 ⁻⁹	21,3 . 10 ⁻⁵	21,3	5,3 %	1,7 %
5	1380 . 10 ⁻⁹	26,7 . 10 ⁻⁵	26,7	5,2 %	3 %

Remarque : Le titre en soufre « x » des solutions sulfureuses à analyser s'exprime en fonction du titre en soufre « τ » des solutions de bleu correspondantes, par la relation :

$$x = \frac{484}{d \cdot v} \cdot \tau$$

Dans cette formule, « d » représente la masse spécifique des solutions sulfureuses et « v » le nombre de centimètres cubes de la prise d'essai. On saisit immédiatement l'avantage du mode opératoire décrit qui permet, en faisant varier la valeur de la prise d'essai, de déterminer « τ » avec la précision maximum que comporte ce mode opératoire : on sait, en effet, que la méthode diminue de précision lorsque le titre en soufre des solutions de bleu est trop faible ou qu'il est trop fort. Mais dans le premier cas, on peut faire une prise d'essai pouvant aller jusqu'à 400 cm³, de manière à avoir dans la solution de bleu une quantité de soufre suffisante ; dans le second, on pourra ne prélever qu'un faible volume de solution, pouvant s'abaisser jusqu'à 2 cm³, de façon à réaliser un titre en soufre de la solution de bleu qui corresponde à une bonne précision.

Les résultats que l'on vient de mentionner ont été obtenus en mesurant la densité optique des solutions de bleu 24 heures après la préparation de ces solutions et la température des liquides en

expérience était en général de 15 degrés centigrades. Dans cette étude, la température et le temps écoulé après la préparation des solutions de bleu ont été donc considérés comme constants.

Il s'agit maintenant de vérifier s'il est possible de maintenir les conclusions précédentes, relatives à la précision des expériences, lorsque le temps et la température varient dans des limites imposées par la nature même des opérations réalisées ; et comme conclusion, de savoir si, entre ces limites, la réaction est aussi fidèle et aussi précise que lorsqu'on opère à température constante et à vieillissement constant. Cette étude complémentaire de la réaction de Caro comprend trois chapitres :

1° Étude du vieillissement ou étude de la variation de la densité optique des solutions de bleu en fonction du temps écoulé depuis leur préparation ;

2° Influence de la température ;

3° Fidélité du mode opératoire des solutions de bleu ou comparaison des densités optiques des solutions de même âge mesurées à la même température et obtenues à partir de la même solution sulfureuse.

b) VARIATIONS DE LA DENSITÉ OPTIQUE DES SOLUTIONS DE BLEU EN FONCTION DU TEMPS, DE LA TEMPÉRATURE ET DU MODE OPÉRATOIRE.

1° *Influence du temps ou étude du vieillissement.*

Nous avons effectué de nombreuses mesures de densités optiques pour des solutions conservées pendant un temps variable. Nous avons consigné quelques-uns de nos résultats dans les trois tableaux suivants :

Dans le premier (α), figurent les densités optiques des solutions étudiées de 1 à 24 heures après leur préparation.

Dans le second (β), on trouvera les résultats relatifs à des solutions étudiées au cours de la première semaine.

Enfin, le troisième (γ) a trait à des solutions âgées de plusieurs semaines.

N ^o d'ordre de la solution	Titre en soufre des solutions de bleu : $\tau \cdot 10^9$	Densité optique des solutions de bleu mesurée au Pulfrich ($\lambda=6.660$ U. A. ; épaisseur égale à 30 mm)						Variation maximum de la densité optique %
a) Variations au cours de la première journée								
		1 heure	2 heures	4 heures	6 heures	8 heures	24 heures	
1	199			0,50			0,52	4
2	759	1,48	1,455		1,455	1,46	1,48	1,7
3	873	1,61					1,61	0
4	966				1,685		1,68	0,3
		16 heures	17 heures	18 heures	22 heures	24 heures		
5	592	1,28	1,29	1,29	1,29	1,28		0,7
6	795	1,52	1,48	1,51	1,51	1,51		2,7
b) Variations au cours de la première semaine								
		1 jour	2 jours	4 jours	6 jours			
7	71,4	0,217	0,221	0,223	0,216			3
8	143	0,407	0,406	0,410	0,410			1
9	342	0,849	0,829	0,835	0,836			2,4
10	342	0,841	0,837	0,844	0,841			0,8
11	357	0,896	0,884	0,883	0,881			1,7
12	357	0,892	0,887	0,886	0,890			0,7
13	715	1,45	1,43	1,43	1,43			1,4
14	966	1,68	1,685	1,69	1,68			0,6
15	1.428	2,00	1,97	1,97	1,98			1,5
c) Variations au cours de plusieurs semaines								
		1 ^{re} Semaine	2 ^{me} Semaine	6 ^{me} Semaine	10 ^{me} Semaine			
16	284	0,701		0,702	0,688			1,8
17	527	1,166	1,155	1,148				1,1
18	715	1,43		1,40	1,404			2
19	780	1,535	1,536					0
20	810	1,48	1,49					0,6
21	900	1,58		1,596				0,8
22	1.180	1,844		1,83				0,8

Si l'on tient compte de la précision obtenue dans nos mesures optiques, on peut conclure de l'examen des tableaux ci-dessus que les solutions de bleu acquièrent une coloration stable au cours de la première journée de leur préparation, ce qui justifie le mode opératoire employé pour établir la courbe d'étalonnage. On ne commettrait pas en général d'erreurs sensibles en faisant la mesure optique quelques heures après la préparation des solutions.

Les variations de densité optique qui se produisent au cours de la première semaine sont également assez faibles. Cependant, la variation de la densité optique, due au manque de stabilité, atteint pour une des solutions la valeur 2,4 %, supérieure à l'erreur sur la mesure optique (2 %).

Après plusieurs semaines, les variations sont négligeables au regard des erreurs sur les mesures optiques.

D'ailleurs, ces résultats relatifs à la stabilité des solutions de bleu sont confirmés au même degré de précision par d'autres expériences réalisées en vue d'élucider d'autres points de la question et non mentionnées dans ces tableaux.

En résumé, pour doser une solution sulfureuse on peut procéder en deux temps :

1^{er} temps : préparer la solution de bleu ;

2^{me} temps : en faire l'étude optique au bout d'un temps qui peut atteindre plusieurs semaines.

Nous verrons plus loin l'intérêt que peut présenter ce fait pour l'étude des eaux sulfureuses.

Voici maintenant les résultats relatifs à l'influence de la température sur nos solutions de bleu obtenues par application de la réaction de Caro aux solutions sulfureuses.

2° Action de la température sur les solutions de bleu.

Une solution de bleu de titre en soufre égal à 774.10^{-9} a été portée successivement à des températures comprises entre 13 et 27 degrés centigrades, et sa densité optique a été mesurée au colorimètre de Pullrich pour ces diverses températures.

Voici les résultats que nous avons ainsi obtenus :

Solution de titre 774. 10 ⁻⁹	
Température	Densité optique
13°5	1,462
15°5	1,489
17°0	1,501
18°4	1,506
20°0	1,519
21°8	1,531
24°2	1,538
25°5	1,545
26°8	1,548

Nous voyons que, même pour des variations de la température ne dépassant pas 15° C, il est possible de déceler, avec le photomètre de Pulfrich, une variation de la densité optique des solutions de bleu supérieure aux erreurs d'expérience.

Le phénomène de variation de la densité optique avec la température est réversible. En effet, la densité optique d'une solution de bleu reprend sa valeur primitive même quand la solution, après avoir été portée à température élevée, est revenue à sa température initiale.

Ainsi, la solution précédemment étudiée, de titre 774. 10⁻⁹, a été portée à 90 degrés, puis refroidie sous un courant d'eau. Sa densité optique ayant été mesurée à 18° 5, voici les résultats obtenus :

Densité optique à 18°4 (avant chauffage)	Densité optique à 18°5 (après chauffage à 90° et refroidissement brusque)
1,506	1,511

On voit que l'écart des deux mesures est inférieur aux erreurs expérimentales. Les chiffres du tableau et le dernier résultat cité ci-dessus montrent qu'entre 13 et 27 degrés la densité optique d'une solution de bleu varie suivant une loi simple que l'on peut représenter approximativement par la relation suivante :

$$\delta = \delta_{13} [1 + \alpha (t - 13)] \text{ avec } \alpha = 0,0057.$$

Comme nos mesures de densité optique ont toujours été effectuées à des températures comprises entre 13 et 17 degrés et le plus souvent au voisinage de 15 degrés, nous n'avons fait aucune correction de température. Les erreurs commises de ce chef sont inférieures aux erreurs possibles dans la mesure des densités optiques effectuées à température constante.

Les conditions spéciales aux analyses des eaux thermales sulfureuses nous ont conduit à faire d'autres expériences relatives à l'action de la température sur la réaction de Caro. On en trouvera les résultats dans le chapitre relatif à l'application de la réaction de Caro à l'analyse des eaux sulfureuses naturelles.

3° *Fidélité du mode opératoire* adopté pour la préparation des solutions de bleu.

Nous venons de déterminer l'influence du vieillissement et celle de la température sur la densité optique des diverses solutions de bleu. Il reste à voir si le mode opératoire adopté pour la préparation des solutions de bleu est fidèle. Pour cela, nous avons à plusieurs reprises préparé, à partir d'une même solution sulfureuse (dont le titre a été déterminé iodométriquement), deux ou plusieurs solutions de bleu de même titre et mesuré leurs densités optiques.

Voici, dans le tableau ci-contre, les densités optiques de ces solutions.

La dernière colonne du tableau montre que le titre des solutions de bleu, mesuré colorimétriquement, est déterminé le plus souvent à mieux que 1 % près. Dans deux cas seulement (pour les solutions 9-10 et 15-16), l'écart est nettement plus grand que 1 %. Il semble donc bien que la fidélité de notre mode de préparation des solutions de bleu (manipulations chimiques) soit suffisante pour nous permettre d'utiliser toute la précision donnée par notre appareil d'optique.

On peut remarquer que le titre colorimétrique se trouve déterminé avec une excellente précision, même lorsque sa valeur ne coïncide pas avec celle donnée par le dosage iodométrique. En outre, cette précision est de l'ordre de la précision théorique que nous avons indiquée lors de la discussion de notre technique.

N° de la solution	Titre déterminé iodométriquement : $\tau \cdot 10^9$	Densité optique pour $\lambda = 6.660 \text{ U. A.}$ et sous 30 mm d'épaisseur	Titre déterminé colorimétriquement $\tau \cdot 10^9$	Ecart % des titres déterminés colorimétriquement
1	93,2	0,243	85	0
2	93,2	0,244	85	0
3	347	0,836	335	0,9
4	347	0,841	338	
5	355	0,897	365	0
6	355	0,897	365	
7	357	0,881	358	1,3
8	357	0,889	363	
9	415	1,004	422	2
10	415	0,987	413	
11	»	1,48	750	0
12	»	1,48	750	
13	»	1,60	850	0,37
14	»	1,598	847	
15	880	1,62	897	5,4
16	880	1,58	850	0
17	880	1,58	850	
18	966	1,672	962	0,7
19	966	1,678	968	
20	1.243	1,844	1.230	0
21	1.243	1,844	1.230	

Conclusion

Nous venons de faire une étude assez complète de l'application de la réaction de Caro aux solutions aqueuses de sulfure de sodium pur.

Pour de telles solutions, nous avons d'abord établi un mode opératoire précis et commode pour la préparation de la réaction

colorée à l'aide des solutions sulfureuses à analyser et des réactifs appropriés. En opérant ensuite sur les solutions de bleu obtenues (24 heures au moins après leur préparation) et dont la température variait entre 15° et 17° , nous avons pu construire une courbe d'éta-lonnage correcte donnant la teneur en soufre des solutions de bleu (et par suite, celle des solutions sulfureuses dont elles provenaient) en fonction de leur densité optique pour la longueur d'onde $\lambda = 6.660$ U. A. et sous une épaisseur de 30 mm. Il est donc possible de déterminer très simplement le titre d'une solution de sulfure de sodium pur, s'il est compris entre 5.10^{-7} et 2.10^{-4} et en même temps de calculer une limite supérieure de l'erreur commise sur cette détermination de titre.

Après cela, nous avons étudié en détail l'influence du vieillissement des solutions de bleu sur leur densité optique et nos résultats, qui concordent avec ceux des auteurs qui se sont occupés de la question, permettent d'affirmer la possibilité de réaliser en deux temps le dosage d'une solution sulfureuse par la réaction de Caro. Dans un premier temps, par des manipulations très simples (surtout si on enferme à l'avance dans des ampoules les réactifs nécessaires), on forme la solution de bleu correspondant à la solution sulfureuse à doser. On peut ensuite, dans un deuxième temps, qui sera réalisé au bout d'une journée, d'une ou plusieurs semaines, faire à loisir les déterminations optiques d'où résultera la mesure du titre inconnu en soufre. Et ceci est particulièrement avantageux quand la prise d'essai est faite dans un lieu éloigné du laboratoire où se trouvent les appareils d'optique de précision.

Enfin, l'étude de l'influence de la température nous a montré que celle-ci exerce sur les solutions de bleu une action régulière dont nous avons mesuré les effets et traduit la loi par une formule simple qui fournit immédiatement les corrections à effectuer sur la densité optique mesurée lorsque la température du laboratoire diffère de 15° C.

En résumé, notre mise au point du dosage colorimétrique des solutions aqueuses de sulfure de sodium pur, par la méthode bien connue de Caro, au moyen du photomètre de Pulfrich muni de ses filtres spectraux (appareil dont nous avons tracé la courbe d'éta-lonnage), nous permet de déterminer très rapidement la teneur en soufre des solutions aqueuses de sulfure de sodium (et aussi des solutions aqueuses d'hydrogène sulfuré), sans avoir recours à des

solutions étalons, et cela avec une précision égale et souvent supérieure à celle des déterminations déjà publiées à ce sujet. De plus, ces conclusions sont justifiées par un grand nombre d'expériences exécutées dans les conditions les plus variées.

2. — APPLICATION DE LA REACTION DE CARO AU DOSAGE DES SULFURES ET DE L'HYDROGENE SULFURE DANS LES EAUX SULFUREUSES NATURELLES

Les constituants principaux des eaux sulfureuses naturelles étant du sulfure de sodium ou de calcium ou de l'hydrogène sulfuré, et la réaction de Caro, dont nous venons de faire l'analyse détaillée dans le cas de solutions de sulfure de sodium pur, étant réalisée en milieu fortement acide, il doit être possible de doser les sulfures et l'hydrogène sulfuré des eaux sulfureuses, ce qui présente un très grand intérêt du point de vue de l'hydrologie.

Mais pour adapter la méthode de Caro au dosage des sulfures des eaux sulfureuses, on doit remplir les conditions suivantes :

1° La réaction doit pouvoir être appliquée au griffon de manière à faire connaître la richesse en soufre des eaux au moment même où elles arrivent à la surface du sol ;

2° Être facile à appliquer et cela avec un matériel rudimentaire (étude de sources éloignées de tout centre important) ;

3° Être assez sensible et précise pour être utilisée dans l'étude de l'évolution des eaux sulfureuses (mesure de faibles variations de la sulfuration avec le temps).

L'étude des solutions de sulfure de sodium nous a montré d'abord, et nous y avons insisté, que dans ce cas très simple, il est possible d'obtenir rapidement et par des manipulations simples des solutions de bleu provenant de l'eau sulfureuse à analyser, et de faire ensuite, avec tout le soin désirable, la détermination photométrique. Il suffira donc, au moins pour les eaux à température ordinaire, de voir si la présence de corps étrangers a une influence sur la réaction de Caro et si nous pouvons maintenir pour ces eaux les conclusions établies à propos des solutions de sulfure de sodium pur. Pour les eaux thermales, dont la température est assez élevée,

il faudra s'assurer que le mode de préparation du bleu n'est pas influencé par le mélange des réactifs et de l'eau sulfureuse à température élevée. De plus, on comparera le mode opératoire ainsi transformé aux méthodes usuelles de dosage des sulfures dans les eaux chaudes, afin que les résultats obtenus par la méthode colorimétrique puissent être comparés à ceux des méthodes chimiques.

Afin d'atteindre plus rapidement le résultat cherché, nous avons pris en considération les caractères physiques et chimiques des eaux sulfureuses naturelles les plus connues, groupées dans le tableau ci-dessous, et avons déduit l'ordre de grandeur des prises d'essai à effectuer pour obtenir des solutions de bleu de densité optique convenable.

Désignation des sources sulfureuses	Concen- tration en sulfure des eaux indiquées (exprimée en mg de soufre par litre)	Température de l'eau sulfureuse au griffon (exprimée en degrés centigrades)	Application de la réaction de Caro	
			Prise d'essai convenable pour obtenir (avec le mode opératoire indiqué) un bon dosage colorimétri- que (expi- mée en cm ³)	Titre en soufre des solutions de bleu obtenues $\tau \cdot 10^9$
Challes	192,2	10,5	2	796
Luchon (Bayen)	30,4	64,5	15	942
Labassère	18,4	13	25	950
Camoins-les-Bains ...	10	16	25	517
Pietrapola	10	55	25	517
Guagno	9,6	51	25	495
Graüs d'Olette	9,2	79,4	25	475
Guitera	8	44	25	413
Baracci	5,6	45	25	290
Aix-les-Bains	3,8	45	50	393
Caldanicia	3,6	36	50	372
Digne (Saint-Henri) ..	1,55	40,4	100	320
Digne (Source temp.)	0,54	26,2	250	280

Nous pourrions appliquer la méthode précédente au dosage des sulfures et de l'hydrogène sulfuré des eaux naturelles, à condition que les éléments étrangers, sulfurés ou non, qui les accompagnent,

ne modifient pas les propriétés optiques de la réaction de Caro. C'est cette action des composés étrangers que nous allons étudier à présent.

a) RÉACTION DE CARO EN PRÉSENCE D'ÉLÉMENTS ÉTRANGERS.

1° *Hyposulfite de sodium.*

Parmi les composés présents dans les eaux sulfureuses, un des plus fréquents est l'hyposulfite de sodium (eaux sulfureuses dégradées) ; nous avons donc étudié la densité optique de solutions de bleu obtenues à partir de solutions renfermant sulfure et hyposulfite de sodium.

A cet effet, nous avons préparé une solution de sulfure et une solution d'hyposulfite dont les teneurs en soufre soient sensiblement égales, et nous avons effectué les titrages iodométriques suivants :

α) Titrages séparés des deux solutions, sur un volume déterminé ;

β) Titrage de leur mélange, en employant les mêmes volumes de solutions que précédemment. Le volume d'iode centinormale absorbé ne diffère pas de la somme des résultats obtenus en α ;

γ) Dans le même mélange des deux solutions, on a titré l'hyposulfite après précipitation du sulfure par la méthode Touplain. Le résultat obtenu est supérieur de 3 % à celui donné par le titrage en α de la solution d'hyposulfite.

Donc, le mélange des deux corps réducteurs, sulfure et hyposulfite de sodium, n'apporte aucune perturbation sensible dans la détermination iodométrique de la richesse de la solution en sulfure.

Nous allons voir qu'il en est de même pour le dosage colorimétrique.

En effet, le tableau suivant, qui donne les densités optiques des solutions de bleu obtenues à partir des solutions précédentes d'après la technique habituelle, montre que la présence d'hyposulfite dans une solution sulfureuse n'apporte aucun effet perturbateur à la détermination du sulfure par la réaction de Caro.

N° de la solution	Densité optique sous 30 mm et pour $\lambda = 6.660$ U. A.	Titre en soufre de la solution de bleu déterminé iodométriquement		τ_2 déterminé colorimétriquement	Rapport $\frac{\tau_1}{\tau_2}$
		Soufre de l'hyposulfite τ_1	Soufre du sulfure τ_2		
1	1,621	0	880	897	
2	1,583	0	880	855	
3	1,614	42,7	880	890	0,048
4	1,621	85,5	880	897	0,097
5	1,596	214	880	870	0,243
6	1,624	427	880	900	0,485
7	1,616	855	880	893	0,97
8	1,586	4. 270	880	857	4,85
9	0,006	855	0		

τ_1

Les valeurs du rapport — du titre en soufre τ_1 dû à l'hyposul-

τ_2

fite au titre en soufre τ_2 dû au sulfure, des solutions n°s 3, 4, 5 et 6, sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par les eaux sulfureuses. Dans ces dernières, le rapport en question est toujours inférieur à l'unité ; le plus grand que nous ayons trouvé dans nos recherches bibliographiques est de 0,7 (Eaux Chaudes : Source Beaudot).

τ_1

Le rapport — de la solution n° 8 est environ 7 fois plus grand.

τ_2

Le tableau montre que toutes les solutions renfermant la même quantité de sulfure ont, aux erreurs d'expérience près, la même densité optique, indépendante de leur teneur en hyposulfite. La solution d'hyposulfite seul (n° 9) a donné, par application de la réaction de Caro, une coloration rose pâle négligeable par rapport à celle donnée par le sulfure seul.

En comparant les résultats, on constate qu'il est possible de doser une solution de sulfure contenant de l'hyposulfite, même en quantité notable, par la méthode utilisée pour les solutions de sulfure pur, et cela sans faire aucune opération chimique de séparation de sels dissous, à la différence du dosage iodométrique des sulfures en présence d'hyposulfite.

2° Anions et cations divers.

Comme pour les expériences précédentes concernant les solutions contenant des hyposulfites, nous avons examiné de nombreux résultats d'analyses d'eaux sulfureuses. Nous en avons déduit les rapports maxima $\frac{\text{sel}}{\text{soufre de sulfure}}$ pouvant exister dans les eaux sulfurées sodiques ou sulfurées calciques. Nous avons ainsi obtenu :

$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{S}^{--}} = 76 \quad \frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{S}^{--}} = 24 \quad \frac{\text{Si O}_3^{--}}{\text{S}^{--}} = 13 \quad \frac{\text{CO}_3^{--}}{\text{S}^{--}} = 1,4; \quad \frac{\text{Ca}^{++}}{\text{S}^{--}} = 44$$

Nous avons préparé alors deux solutions : l'une renfermant les quatre sels de sodium dans les proportions indiquées plus haut, et l'autre contenant du chlorure de calcium.

Puis, nous avons préparé les solutions de bleu avec une solution aqueuse de sulfure de sodium pur ou bien additionnée d'un volume convenable de l'une ou de l'autre des solutions précédentes.

Enfin, nous avons effectué les mesures colorimétriques (24 heures après préparation, comme d'ordinaire).

Le tableau suivant résume nos expériences :

N° de la solution	Densité optique sous 30 mm et pour $\lambda = 6.660$ U. A.	Titre de la solution de bleu en ions					Titre de la solution de bleu $\tau \cdot 10^9$
		Cl- 10^{-6}	SO ₄ ⁻⁻ 10^{-6}	Si O ₃ ⁻⁻ 10^{-6}	CO ₃ ⁻⁻ 10^{-6}	Ca ++ 10^{-6}	
1	1,60	0	0	0	0	0	875
2	1,60	0	0	0	0	0	875
3	1,60	65	20	11	1,2	0	875
4	1,60	65	20	11	1,2	0	875
5	1,58	260	80	44	4,8	0	850
6	1,59	260	80	44	4,8	0	863
7	1,57	0	0	0	0	148	838
8	1,58	0	0	0	0	148	850
9	1,48	0	0	0	0	0	753
10	1,46	0	0	0	0	33	730

REMARQUE. — Les rapports des titres en sulfure de sodium et en divers anions ou cations sont, pour les solutions n^{os} 3, 4 et 10, les rapports maxima trouvés dans les eaux minérales et valent 4 fois ces derniers rapports pour les solutions n^{os} 5, 6, 7 et 8.

De l'examen du tableau ci-dessus, il résulte que lorsque divers anions et cathions accompagnent, dans une solution sulfureuse, les ions S^{2-} des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré, le dosage colorimétrique de ces derniers n'est pas influencé par la présence de ces divers anions et cathions : la densité optique des solutions de bleu correspondant à ces solutions de sulfure mélangé à d'autres sels, étant, aux erreurs d'expérience près, égales à celles des solutions de sulfure de même titre, tout au moins lorsque les concentrations en sels étrangers ne dépassent pas une certaine limite supérieure à la concentration maximum des sels étrangers dans les eaux sulfureuses naturelles.

Nous avons enfin étudié la stabilité des précédentes solutions de bleu obtenues en présence d'éléments étrangers (hyposulfite et autres sels). Les titres en soufre de ces solutions, déterminés après des temps variables allant jusqu'à deux mois, ont conservé leur valeur initiale, aux erreurs d'expériences près.

*
* *

Ces diverses expériences sur la formation du bleu en présence de composés étrangers et sur sa stabilité, nous permettent de conclure que les anions $S_2O_3^{2-}$, Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , et les cathions Na^+ et Ca^{++} n'apportent aucune perturbation dans la réaction et n'ont aucune influence sur les mesures colorimétriques que nous avons étudiées.

b) RÉACTION DE CARO A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Il s'agit de savoir si, en appliquant la réaction de Caro au griffon à une eau sulfureuse thermale, il est possible de doser correctement les sulfures existant réellement dans cette eau à la température même où elle sourd.

Pour faire une telle étude, il faudrait disposer d'une méthode chimique ou physique commode pour résoudre le même problème. Or, le dosage le plus courant des sulfures est le dosage iodométrique. Dans ce procédé on applique la méthode sur l'eau sulfureuse refroidie. Dans ces conditions, la concordance que l'on cherchait à établir entre le dosage iodométrique et colorimétrique ne peut pas nous renseigner sur la valeur de la réaction de Caro appliquée au griffon. L'action d'une température élevée peut se traduire dans

notre dosage colorimétrique de deux façons : ou bien elle modifie la teneur en soufre de la solution à analyser, ou bien elle modifie la formation des matières colorantes qui constituent la réaction.

N'ayant pu répondre à la première question, nous avons essayé de répondre à la seconde : A cet effet, nous avons préparé des solutions de bleu en ajoutant les réactifs à des solutions sulfureuses portées aux températures de 30°, 65° et 75° par l'eau de dilution. Pour chacun de ces essais, nous avons fait des témoins pour lesquels la solution sulfureuse et l'eau de dilution étaient à la température de 17 degrés. Nous savons qu'une solution de bleu, une fois formée, n'est pas modifiée par l'action d'une température élevée, puisque lorsqu'elle est revenue à la température ordinaire elle reprend, dans les mêmes conditions, la même densité optique qu'avant le chauffage. Mais ici, où l'on chauffe la solution sulfureuse à analyser avant d'ajouter les réactifs, on obtient une coloration qui n'est pas la même que celle obtenue à basse température pour les mêmes corps en présence (modification du spectre d'absorption des solutions obtenues), ainsi que le montre le tableau suivant :

Longueur d'onde moyenne du filtre exprimée en angströms	Densité optique mesurée à 17° sous 30 mm pour les solutions de bleu préparées à :		
	17°	30°	65°
4.300	0,180	0,175	0,183
4.700	0,206	0,186	0,188
5.600	0,244	0,212	0,190
5.300	0,317	0,280	0,202
5.700	0,764	0,658	0,394
6.400	1,91	1,655	0,937
6.660	1,688	1,575	1,13
7.200	0,484	0,430	0,254
7.500	0,434	0,392	0,245

Des chiffres trouvés, on peut conclure que la température, qui est sans influence sur la densité optique de la solution de bleu (pour une longueur d'onde et une épaisseur déterminées) quand le bleu est déjà formé, modifie, au contraire, la réaction colorée si la température agit au moment même où on ajoute les réactifs.

En résumé, on ne peut établir une correspondance entre la teneur en soufre (courbe d'étalonnage) d'une solution sulfureuse

et la densité optique de la solution de bleu correspondante (pour $\gamma = 6.660$ U. A. et pour une épaisseur de 30 mm.) que si on maintient la température constante pendant toutes les opérations d'étalement.

Nous avons vérifié, en effet, qu'en mesurant à 17 degrés la densité des solutions de bleu obtenues à partir de la même solution sulfureuse, les réactifs étant introduits à des températures différentes, on obtient des résultats différents.

N° de l'expérience	Température de la dilution sulfureuse au moment de l'introduction des réactifs	Densité optique à 17° pour $\lambda = 6.660$ U. A. et sous 30 mm
1	17°	1,67
2	17°	1,68
3	30°	1,58
4	30°	1,57
5	65°	1,12
6	75°	1,12

Au point de vue pratique, il résulte de notre étude que, pour mesurer correctement le titre d'une solution sulfureuse, il faudra la laisser refroidir (comme pour le dosage iodométrique), ou bien, si la dilution réalisée dans la réaction de Caro à l'aide d'eau distillée froide abaisse suffisamment la température de l'eau à analyser, on pourra traiter l'eau sulfureuse thermique comme une eau ordinaire. D'ailleurs, la considération du tableau renfermant les caractéristiques des eaux sulfureuses naturelles (page 80) montre que dans tous les cas il n'est pas nécessaire de laisser refroidir l'eau.

c) APPLICATION DU DOSAGE COLORIMÉTRIQUE EMPLOYANT LA RÉACTION DE CARO, A L'EAU DE CAMOINS-LES-BAINS.

Ayant étudié d'une manière détaillée les conditions d'application de la réaction de Caro à une solution sulfureuse qui n'est pas une simple solution de sulfure de sodium ou d'hydrogène sulfuré, nous avons utilisé les remarques faites au cours de cette étude pour

doser une eau sulfureuse calcique, notamment l'eau de Camoins-les-Bains (près Marseille).

Nous avons d'abord comparé, au point de vue de l'absorption lumineuse, l'eau puisée au griffon (eau froide) et une solution aqueuse de sulfure de sodium de teneur voisine en soufre.

Le tableau ci-après montre qu'elles présentent des spectres d'absorption égaux, aux erreurs d'expériences près :

Longueurs d'ondes moyennes des filtres (exprimées en U. A.)	Densité optique sous 30 mm pour les solutions de bleu préparées à partir	
	d'une solution de sulfure de sodium :	d'eau des Camoins :
4.300	0,180	0,175
4.700	0,206	0,208
5.000	0,244	0,244
5.300	0,317	0,333
5.700	0,764	0,774
6.100	1,910	1,970
6.660	1,690	1,740
7.200	0,484	0,483
7.500	0,434	0,440

Ceci confirme l'étude que nous avons faite de solutions aqueuses artificielles de sulfure de sodium modifiées par addition de sels minéraux (l'eau des Camoins contient environ 2 grammes de sulfate de calcium). Cela montre aussi que les autres caractères accessoires de cette eau minérale vivante ne modifient pas non plus la réaction de Caro.

Enfin, nous avons appliqué la réaction de Caro à l'eau des Camoins en employant diverses dilutions (c'est-à-dire en changeant, dans le mode opératoire, la valeur de la prise d'essai), et nous avons obtenu pour le titre en soufre de l'eau les résultats ci-après.

Nous avons appliqué la même méthode à l'eau conservée en bouteilles entièrement pleines et bien bouchées depuis six mois environ.

N° de l'expérience	Prise d'essai portée à 470 g de dilution (exprimée en cm ³)	Densité optique pour $\lambda = 6.660$ U. A. et sous 30 mm d'épaisseur	Titre de la solution de bleu (obtenu colorimétriquement)
Eau des Camoins puisée au griffon			
1	50	1,727	$1.033.10^{-9}$
2	50	1,716	$1.026.10^{-9}$
3	25	1,466	520.10^{-9}
Eau des Camoins conservée depuis 6 mois en bouteilles			
4	20	0,784	310.10^{-9}
5	10	0,442	160.10^{-9}

Les densités des solutions 1, 2 et 3 correspondent à une teneur de l'eau des Camoins en acide sulfhydrique égale à 10 milligrammes de soufre par litre et les densités des solutions 4 et 5 correspondent à 7,6 mg de soufre par litre d'eau sulfureuse.

Conclusion

En définitive, toutes les conclusions relatives aux solutions artificielles aqueuses de sulfure de sodium et de mélanges de sulfure de sodium et de sels s'appliquent aux eaux naturelles et la réaction de Caro permet de faire très commodément et avec précision l'étude de ces eaux et de leur évolution sans transporter au griffon les appareils de physique précis que l'on conserve généralement au laboratoire.

D'ailleurs, nous avons vérifié que l'usage d'un colorimètre de Dubosc et même d'un colorimètre simplifié (colorimètre de dilution, jusqu'à la dilution au demi), permet de doser au griffon même avec une précision suffisante (4 à 5 %) le soufre des sulfures et de l'acide sulfhydrique des eaux sulfureuses.

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, nous avons d'abord rappelé les propriétés essentielles des eaux sulfureuses naturelles au point de vue hydrologique, physico-chimique et thérapeutique. Au cours de cet exposé, nous avons essayé de montrer que les méthodes de dosages chimiques employées pour déterminer les différents constituants d'une eau sulfureuse, exigeaient parfois des manipulations assez longues et des transformations de cette eau assez considérables, susceptibles d'en altérer la nature intime ; inconvénient que ne présentent pas certaines méthodes de dosage colorimétrique que nous avons appliquées concurremment avec les méthodes chimiques.

Au point de vue thérapeutique, nous avons mentionné les heureux effets de la cure sulfureuse dans les différents cas où elle est appliquée et indiqué qu'à cause de leur grande activité, les eaux sulfureuses ne devraient être employées que sur ordonnance médicale.

A la suite de cette étude théorique des eaux sulfureuses, nous avons résumé les résultats obtenus au cours de notre mission hydrologique en Corse, aux stations d'eau sulfurées sodiques de Baracci, Guitera et Caldaniccia.

Au point de vue physico-chimique, nos déterminations relatives à la minéralisation totale, à la sulfuration, aux chlorures, etc., confirment, par comparaison avec les analyses anciennes, la constance de la composition chimique de ces eaux sulfurées sodiques dont nous avons fait également une étude spéciale du pH et de l'ionisation.

Pour ces dernières propriétés, nous avons appliqué la méthode de dilution de l'eau sulfureuse par une eau distillée très pure et nous avons démontré que l'ionisation de nos eaux, peu minéralisées en général, était presque complète. (Si on désigne la conductivité électrique à une température donnée d'une eau sulfureuse par γ_m , la conductivité électrique de cette eau sulfureuse

portée à m fois son volume avec l'eau distillée très pure, le rapport $\frac{\gamma m}{\gamma}$ $\times m$ est sensiblement constant quand m augmente).

Nos déterminations de conductivité électrique, comme nos mesures de pH, ont dans bien des cas complété heureusement les anciennes analyses qui, en dehors de la mesure de la température, ne comportaient que des déterminations chimiques.

L'usage assez fréquent en Corse des traitements par ingestion d'eau sulfureuse transportée loin de la station et l'opinion de ceux qui ont appliqué ce traitement, nous ont incitée à étudier l'évolution des eaux sulfurées sodiques de Baracci, Guitera et Caldaniccia, transportées en bouteilles complètement remplies et fermées hermétiquement. Nous avons pu établir par nos recherches de laboratoire que ces eaux sulfureuses supportaient fort bien le transport en bouteilles, c'est-à-dire que, même plusieurs mois après leur mise en bouteilles, la sulfuration, l'alcalinité, le pH, la conductivité avaient très peu varié, ce qui établit, au point de vue physico-chimique, la parfaite conservation de ces eaux (1).

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, les méthodes de dosage colorimétrique des composés sulfurés nous ont paru avantageuses pour suivre l'évolution de ces eaux ; c'est pourquoi nous avons complété cette étude surtout physico-chimique des eaux sulfureuses par l'analyse détaillée de la réaction de Caro et son application aux eaux sulfureuses naturelles.

Bien que la réaction de Caro soit connue depuis fort longtemps et que ses applications à la colorimétrie soient assez nombreuses, nous avons tenu à faire une étude détaillée dans un cas très simple (solutions aqueuses étalons de sulfure de sodium pur) de l'utilisation possible de cette réaction dans les dosages colorimétriques. Cela nous a été d'autant plus facile que nous disposions d'un excellent photomètre de Pulfrich muni de ses filtres spectraux (appareil permettant de mesurer avec précision les densités optiques comprises entre 0,2 et 1,9 avec une précision minimum de 2 %, alors que dans les travaux antérieurs on a souvent

(1) Ces résultats relatifs à l'évolution des eaux sulfureuses ont fait l'objet d'une communication à la Société d'Hydrologie et de Climatologie médicale de Paris, le 6 février 1939, par le Professeur Rimattei et nous-même.

employé des colorimètres ordinaires ne fournissant pas une telle précision).

Nous avons donc tracé la courbe d'étalonnage donnant le titre en soufre des solutions de bleu et, par suite, celui des solutions de sulfure analysées. Cette courbe d'étalonnage, déterminée par un très grand nombre de points, est une courbe très régulière dont le tracé ne présente aucune difficulté. Grâce à cette circonstance, il a été possible de déterminer graphiquement, d'une part en considérant la distance des points expérimentalement déterminés à la courbe et d'autre part, les tangentes en divers points de la courbe, non seulement les erreurs réellement commises sur les dosages colorimétriques, mais encore une limite supérieure des erreurs possibles.

Nous avons étudié, en outre, l'influence du vieillissement et de la température sur les solutions de bleu, de façon à ne laisser aucune indétermination dans l'interprétation des valeurs de la densité optique fournies par l'expérience. Par ce travail préliminaire, nous avons complété largement les indications que l'on trouve dans la bibliographie relativement à la réaction de Caro et préparé d'une façon rationnelle l'application de cette réaction aux analyses hydrologiques.

Pour résoudre le problème relatif à ces analyses, puisque les eaux sulfureuses naturelles sont, en somme, des solutions de sulfure ou d'hydrogène sulfuré complexes, nous avons dû étudier l'influence des sels étrangers sur la densité optique des solutions de bleu provenant de ces eaux sulfureuses, et nous avons montré que même la présence de l'hyposulfite de sodium en quantité notable (40 mg par litre) ne modifie en rien les conclusions établies sur les solutions aqueuses de sulfure de sodium pur. Ici apparaît l'avantage de la méthode colorimétrique réalisée au moyen de la réaction de Caro qui, sans manipulations chimiques compliquées, donne immédiatement la teneur en sulfure, indépendamment de la quantité d'hyposulfite qui l'accompagne. L'influence des anions et des cations accompagnant généralement les sulfures ou l'hydrogène sulfuré des eaux sulfureuses ont été pris en considération et on a démontré qu'à la concentration où ils existent dans les eaux naturelles, ils sont sans influence sur la densité optique des solutions de bleu correspondantes.

Enfin, nous avons signalé les difficultés de l'analyse iodométrique ou colorimétrique des composés sulfurés d'une eau sulfureuse

thermale quand on veut en saisir la composition chimique dans l'état même où elle se trouve en arrivant à la surface de la terre. Mais ici encore, notre adaptation de la réaction de Caro conduit à des résultats non inférieurs à ceux de la méthode iodométrique. En rapprochant ces derniers résultats de ceux antérieurement obtenus dans l'étude préliminaire de la réaction de Caro, nous avons déterminé d'une façon non ambiguë les qualités exactes à prélever au griffon des sources sulfureuses suivant leur concentration en produits sulfurés et suivant leur thermalité.

Et pour conclure, nous avons fait l'application des principes d'analyse que nous avons établis à une eau sulfureuse naturelle, l'eau sulfurée calcique de Camoins-les-Bains (près Marseille) et les résultats obtenus confirment parfaitement nos prévisions.

LU ET APPROUVÉ :
Le Président du Jury,
F. RIMATTEI

VU ET APPROUVÉ :
Le Doyen,
Lucien CORNIL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Aix, le 18 Avril 1940.
Le Recteur, GAU

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux

- [1] R. FRESSENIUS. — *Traité d'analyse chimique quantitative*. 7^{me} édit. franç. traduite par L. Gautier, Paris, Masson, 1905.
 - [2] F.-P. TREADWELL. — *Manuel de Chimie analytique*, t. 2 : Analyse quantitative. 2^{me} édit. franç. revue par M. Boll, Paris, Dunod, 1919.
 - [3] G. DENIGÈS, L. CHELLE et A. LABAT. — *Précis de chimie analytique*, t. 2 : Analyse quantitative spéciale, 6^{me} édit., Paris, Maloine, 1931.
 - [4] H. MATHIEU. — *Manuel de chimie analytique*. Paris, Masson, 1934.
 - [5] V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. — *Traité de chimie organique*, t. 2₁, Paris, Masson, 1936.
 - [6] E. FLEURY. — *Manuel d'hydrologie*. Paris, J. Fritsch, 1896.
 - [7] F. JADIN et A. ASTRUC. — *Précis d'hydrologie et de minéralogie*. Paris, N. Maloine, 1932.
 - [8] F. TOUPLAIN. — *Analyse générale des eaux*. Paris, Béranger, 1922.
 - [9] L. MICHAELIS. — *Manuel de techniques de physico-chimie* Traduction de H. Chabanier et C. Lobo-Onell ; Paris, Masson, 1923.
 - [10] CH. FABRY. — *Leçons de photométrie*. Paris, édit. de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1924.
 - [11] A. JOUNIAUX. — *Colorimétrie*. Paris, Hermann, 1937.
-

Ouvrages spéciaux

- [12] A. DUPASQUIER. — Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses ; l'iode réactif de l'acide sulfhydrique, sulfhydromètre. *Annal. de Chimie*, t. 73, 1840, pp. 310-315.
- [13] J. BOUGAULT. — Action de l'iode sur les alcalis. *C. R. Acad. S.*, t. 164, 1917, pp. 949-951.
- [14] E. CHRÉTIEN et H. VANDENBERGHE. — Sur le dosage de l'hydrogène sulfuré dans les eaux sulfurées calciques. *Annal. Chim. anal. et Chim. appl.*, 2^{me} série, t. 3, 1920, pp. 19-23.
- [15] I.-M. KOLTHOFF. — Etudes iodométriques. Détermination iodométrique des sulfures. *Pharm. Weekblad*, t. 56, 1919, pp. 1413-1420. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 30, 1921, pp. 228-229).
- [16] — Dosage de l'acide sulfureux, des hyposulfites et des sulfures par le permanganate de potassium. *Pharm. Weekblad*, t. 61, 1924, pp. 841-846. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 38, 1925, p. 527).
- [17] A. KURTENACKER et K. BITTNER. — Ein Verfahren zu Analyse eines Gemisches von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat auf iodometrischen Wege. *Zeits. f. Anorgan. Chemie*, t. 141, 1924, pp. 297-303.
- [18] E. BERL et W. PFANNMULLER. — Sur la détermination iodométrique du sulfure de sodium. — *Chem. Zeit.*, t. 48, 1924, pp. 115-116. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 38, 1925, p. 527).
- [19] E. BENESCH. — Méthode rapide d'analyse du sulfure de sodium et produits analogues. — *Chem. Zeit.*, t. 48, 1924, p. 573. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 38, 1925, p. 526).
- [20] BACH. — Schwefel im Abwasser, in *Gesundheits. Ingenieur*, 46, 1923.
- [21] M. KAPP. — Oxydation du sulfure de sodium en solution. — *Thèse, Univers. (Chimie industrielle)*, Lyon, 1932.
- [22] — Sur le dosage de l'acide sulfhydrique dans les eaux industrielles. *C. R. Acad. S.*, t. 195, 1932, pp. 608-610.
- [23] P. CRISTOL et CH. BENOÎT. — Microdosage des sulfures par tungstomanganimétrie. *Bull. Soc. Chim. de France*, 4^{me} série, t. 41, 1927, pp. 1146-1148.

- [24] W.-D. TREADWELL et L. WEISS. — Contribution à la théorie des titrages électrométriques. *Helv. Chim. Acta*, t. 2, 1919, pp. 672-680-697. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 30, 1921, p. 226).
- [25] G. SCAGLIARINI et P. PRATESI. — Determinazione potenziometrica dei solfuri alcalini. *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei*, 1930 (VIII), 6^{me} série ; Rendiconti ; Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali, Volume XI.
- [26] L.-W. WINKLER. — Dosage des petites quantités d'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles. *Zeits. anal. Ch.*, t. 52, 1913, pp. 644-645. (in *Bull. Soc. Chim.*, 4^{me} série, t. 16, 1914, p. 174).
- [27] K. JÄRVINEN. — Zur Bestimmung und Trennung der löslichen Schwefelsalze, Carbonate und Hydroxyde und des elementaren Schwefels. *Chemisches Zentralblatt*, 95. Jahrgang (6. Folge. 6. Jahrgang), 1924, I, Seite 2186-2187.
- [28] A. GIBERTON. — Méthode de dosage colorimétrique de l'hydrogène sulfuré, des sulfures et des hyposulfites. *C. R. Acad. S.*, t. 197, 1933, pp. 646-648.
- [29] E. FISCHER. — Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1883, II, pp. 2234-2236.
- [30] W. MECKLENBURG und F. ROSENKRANZER. — Über eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Schwefelwasserstoffmengen. *Zeits. f. Anorgan. Chemie*, t. 86, 1914, pp. 143-153.
- [31] I.-ST. LORANT. — Über eine neue colorimetrische Micromethode zur Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, Sulfaten, usw. *Zeits. f. Physiologische Chemie*, t. 185, 1929, pp. 245-266.
- [32] CAUJOLLE. — Titres et travaux scientifiques. Toulouse, 1939.
- [33] P. BLUM. — Sur le dynamisme biologique des eaux thermo-minérales sulfureuses. *Revue internationale d'hygiène sociale*, juin 1937.
- [34] — Changement d'air. *Strasbourg médical*, 92, n° 32, 1932, pp. 691-698.
- [35] E. GUEYMARD. — *Voyage géologique et minéralogique en Corse, 1820-1821*. Bastia, 1883.
- [36] *Collections géologiques et minéralogiques de la Corse*. — Extrait du procès-verbal des délibérations du Conseil général de la Corse, 1833.

- [37] J. DE LA ROCCA. -- *La Corse et son avenir*. Paris, Plon, 1857.
- [38] J.-A. GALETTI. — *Histoire illustrée de la Corse*. Paris, De Pillet, 1863.
- [39] L. VILLAT. — *Histoire de la Corse*. Paris, Boivin, 1914.
- [40] *Archivio storico di Corsica*. Luglio-Settembre 1935.
- [41] P. ZUCCARELLI. — *La Corse touristique, climatique et thermale*. — Paris, A. Maloine, 2^{me} édit., 1931.
- [42] F. RIMATTEI. — Les richesses hydrominérales de la Corse. — *Conférence au Centre Universitaire méditerranéen de Nice*, 6 février 1938.
- [43] — Contribution à l'étude théorique et expérimentale des méthodes de dosage optique des solutions troubles ou colorées. *Thèse Pharmacien supérieur*, Paris, 1929.
- [44] — L'eau pure, sa préparation, son identification et sa conservation. *Rev. méd. de France et des Colonies*, Marseille, 1927, I, p. 1.
- [45] — Mesure de la conductivité électrique des sérums. *Rev. méd. de France et des Colonies*, Marseille, 1931, 9, p. 381.
- [46] F. RIMATTEI et J. PETIT. — Sur la préparation de l'eau pure dans les laboratoires. *Bull. Soc. Chim. Bio.*, 1937, 19, p. 1129.
- [47] — A propos de l'évolution de l'eau de Camoins-les-Bains. *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, 1938, 12, fasc. 2, n° 44.
- [48] J. PETIT. — Contribution à l'étude des variations des propriétés physico-chimiques des eaux sulfureuses. *Thèse Doct. Univers. (Pharmacie)*, Marseille, 1938.
- [49] — *Rapport d'un voyage d'étude dans les stations de Bagnères-de-Luchon, Cauterets et Bagnères-de-Bigorre*. Marseille, 1937.
- [50] G. OBERLÉ. — *Rapport d'un voyage d'étude dans les stations hydrominérales de Challes-les-Eaux, Aix-les-Bains, Evian-les-Bains*. Marseille, 1936.
- [51] — Traitement des rhumatismes chroniques par les eaux minérales sulfureuses de Camoins-les-Bains. *Thèse de Médecine*, Marseille, 1936.

- [52] A. ORSINI. — Caractères climatiques et hydrologiques de quelques stations hydrominérales corses : Urbalacone, Caldane-di-Tallano, Orezza. *Thèse de Médecine*, Marseille, 1939.
- [53] J. STÉPHANOPOLI DE COMNÈNE. — *Rapport sur un voyage d'étude dans les stations corses de Guagno, Pietrapola et Puzichello*. Marseille, 1938.
- [54] T. BARBE. — Contribution à l'étude de quelques sources sulfureuses de Provence. *Thèse Doct. Univers. (Pharmacie)*, Marseille, 1939.
-

Table des Matières

INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE : PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES EAUX SULFUREUSES	11
I. — Formation et composition chimique	11
II. — Propriétés thérapeutiques	14
III. — Recherche et dosage des composés sulfurés renfermés dans une solution sulfureuse	16
Conclusion	24
DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE SUR LES EAUX SULFUREUSES CORSES	27
I. — Caractères généraux des eaux sulfureuses Corses	27
II. — Techniques utilisées	28
III. — Étude de la station de Baracci	32
IV. — Étude de la station de Guitera	37
V. — Étude de la station de Caldaniccia	41
Conclusion	46
TROISIÈME PARTIE : CONSERVATION EN BOUTEILLE DES EAUX SULFUREUSES. LEUR ÉVOLUTION AU CONTACT DE L'AIR	49
I. — Utilisation des mesures effectuées	49
II. — Eau sulfurée sodique de Baracci	50
III. — Eau sulfurée sodique de Guitera	50
IV. — Eau sulfurée sodique de Caldaniccia	51
V. — Comparaison de la conservation des eaux sulfurées sodiques Corses à la conservation d'autres eaux sulfureuses	51
Conclusion	54
QUATRIÈME PARTIE : DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'ACIDE SULPHYDRIQUE ET DES SULFURES DANS LES EAUX SULFUREUSES PAR APPLICATION DE LA RÉACTION DE CARO	55
I. — Historique	55
II. — Recherches personnelles	59
A. — Techniques utilisées	59
1. — Réalisation des solutions étalons de sulfure	59
2. — Application proprement dite de la Réaction de Caro ou Préparation des solutions de bleu	61
3. — Étude colorimétrique de la réaction de Caro	62
B. — Résultats obtenus	65
1. — Étude de la Réaction de Caro	65
2. — Application aux eaux sulfureuses	79
Conclusion	88
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	89
BIBLIOGRAPHIE	93

